



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da adição do termoplástico poli (etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA) como agente de reparo em compósitos fibra de vidro-epóxi

Lilian Maiara Moraes e Silva

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Cysne Barbosa

Co-orientador:

Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo

Dissertação n.º _____ /PPGCEM

Outubro de 2018

Natal – RN

LILIAN MAIARA MORAIS E SILVA

Estudo da adição do termoplástico poli (etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA) como agente de reparo em compósitos fibra de vidro-epóxi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como pré-requisito para a obtenção de Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Cysne Barbosa

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Cysne Barbosa

Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo

Prof. Dr. Evans Paiva da Costa Ferreira

Prof^a. Dr^a. Maria Odila Hilário Cioffi

Natal – RN

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Lilian Maiara Moraes e.

Estudo da adição do termoplástico poli (etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA) como agente de reparo em compósitos fibra de vidro-epóxi / Lilian Maiara Moraes e Silva. - 2018.

69 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2018.

Orientador: Profa. Dra. Ana Paula Cysne Barbosa.

Coorientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo.

1. Compósitos - Dissertação. 2. Fibra de vidro-epóxi - Dissertação. 3. Auto-reparo - Dissertação. 4. E-MA-GMA - Dissertação. 5. Prepreg - Dissertação. I. Barbosa, Ana Paula Cysne. II. Melo, José Daniel Diniz. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e à minha irmã pelo apoio, força, incentivo e confiança que sempre depositaram em mim.

AGRADECIMENTOS

À minha professora orientadora Dr^a. Ana Paula Cysne Barbosa, por toda a confiança e incentivo, pelos ensinamentos e por todo o tempo disponibilizado para me auxiliar.

Ao professor co-orientador Dr. José Daniel Diniz Melo e ao Professor Dr. Evans Paiva por todo o conhecimento compartilhado durante a realização este trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Compósitos da UFRN, pela ajuda, incentivo e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos Igor, Carla, Roberto e Hudson por toda a disponibilidade em ajudar na realização das análises realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN.

Aos meus pais e à minha irmã por terem me dado todo o apoio e força para que eu concluísse esta etapa da minha vida.

A todos os meus amigos do mestrado por toda a ajuda e pelos conhecimentos e momentos compartilhados durante este tempo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFRN.

À CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Um problema de compósitos de matriz epóxi é a propensão destes à nucleação de microtrincas, o que pode provocar falhas catastróficas durante o uso ou a diminuição da vida útil dos componentes. Uma alternativa para contornar o problema é a utilização de materiais com mecanismo de auto-reparo, onde as microtrincas formadas são reparadas, retardando a propagação com falha catastrófica e reduzindo custos de manutenção. Um dos mecanismos sugerido na literatura para a realização de auto-reparo de microtrincas envolve a adição de partículas de termoplásticos à matriz epóxi. Este trabalho teve como objetivo analisar o efeito da adição do termoplástico poli (etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA) como agente de reparo em um compósito fibra de vidro-epóxi. Os compósitos com e sem o agente de reparo foram caracterizados pelas análises de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Resultados de ILSS após o reparo mostraram que as amostras tiveram rigidez e resistência reduzidas, quando comparadas ao estado antes do ciclo de reparo. Entretanto, menores tendências de redução na resistência foram observadas com a inserção do agente de reparo entre todas as lâminas do compósito. Imagens de MEV mostraram que o E-MA-GMA funcionou como um agente adesivo, impedindo a formação de delaminações no plano médio do laminado, o que mostra seu potencial como agente de reparo em compósitos fibra de vidro-epóxi.

Palavras-chave: fibra de vidro- epóxi, auto-reparo, E-MA-GMA, *prepreg*.

ABSTRACT

A critical problem of epoxy matrix composites is their susceptibility to nucleate microcracks during service, which can cause catastrophic failure or shortening the service lifetime of the components. An alternative to overcome this problem is the use of self-healing materials, where the formed microcracks are repaired, preventing catastrophic failure propagation and reducing maintenance costs. One of the mechanisms suggested in the literature for self-healing of microcracks is the application of thermoplastic particles. The aim of this work is to analyze the effect of the addition of poly (E-MA-GMA) thermoplastic as a healing agent in a fiberglass-epoxy composite. The materials studied were characterized by interlaminar shear strength (ILSS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA). ILSS results after healing showed that the stiffness and strength of the samples were reduced, as compared to values before the healing cycle. Nevertheless, strength reduction was lower when the thermoplastic was inserted in between all prepreg plies. MEV images showed that E-MA-GMA functioned as an adhesive agent, preventing delamination in the mid-plane of the laminate.

Key words: glass fiber-epoxy, self-healing, E-MA-GMA, prepreg.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de classificação dos tipos de compósitos quanto ao reforço.	16
Figura 2 – Mecanismo de auto-reparo por fibras ocas. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2008).....	20
Figura 3 – Mecanismo de auto-reparo com microcápsulas. Fonte: (WU et al., 2008).	21
Figura 4 – Mecanismo de auto-reparo por adição de termoplástico. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2008).....	22
Figura 5 – Formação de ligamentos de EGMA entre as superfícies delaminadas (a) imagem de MEV da seção transversal das amostras submetidas ao teste DCB e (b) representação esquemática do mecanismo de reparo antes e depois da aplicação de carga e abertura da trinca. Fonte: Adaptado de (PINGKARAWAT et al., 2013).....	24
Figura 6 – Curvas tensão-deformação do ensaio SBS dos compósitos com os termoplásticos (a) EMA (b) EMAA. Resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos com (c) EMA e (d) EMAA. Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2012)....	25
Figura 7 – Imagens de MEV da seção transversal das amostras submetidas ao teste DCB e reparadas a 150°C por 30 minutos (a) amostra pura – sem EMA (b) amostra com filmes de EMA. Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2012).	26
Figura 8 – Resultados dos ensaios de resistência à fratura (a) TDCB (b) SENB. Fonte: (MEURE et al. 2009).....	26
Figura 9 – Estrutura química do E-MA-GMA. Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2017).....	30
Figura 10 – Modelo do laminado fabricado com quatro lâminas de <i>prepreg</i> , indicadas por (1), (2), (3) e (4), e com o E-MA-GMA no plano médio, em vermelho.	32
Figura 11 – Modelo do laminado fabricado com quatro lâminas de <i>prepreg</i> , indicadas por (1), (2), (3) e (4), e com três camadas de E-MA-GMA, em vermelho.	32
Figura 12 – Dispersão das partículas de E-MA-GMA nas lâminas de <i>prepreg</i>	32
Figura 13 – Molde fechado de alumínio para fabricação das placas. Fonte: (FERNANDES, 2014).	33
Figura 14 – Sistema de acomodação do laminado no molde. Fonte: (FERNANDES, 2014).	33
Figura 15 – Ciclo de cura para a placa de 4 mm de espessura.	34
Figura 16 – Ciclo de cura para a placa de 2 mm de espessura.	34
Figura 17 – Curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura, obtida com os resultados da técnica de DMA. Fonte: Adaptado de (FENG; GUO, 2016).....	36
Figura 18 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro.	40

Figura 19 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro com adição de 5% de E-MA-GMA.....	41
Figura 20 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro após pós-cura.....	41
Figura 21 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro após pós-cura.....	42
Figura 22 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi puro e com 5% de E-MA-GMA.	44
Figura 23 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi (a) ensaio realizado à temperatura ambiente (b) ensaio realizado à temperatura criogênica.	45
Figura 24 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% de E-MA-GMA no plano médio do laminado (a) ensaio realizado à temperatura ambiente (b) ensaio realizado à temperatura criogênica.....	46
Figura 25 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% de E-MA-GMA nas três camadas entre as lâminas de <i>prepreg</i> (a) ensaio realizado à temperatura ambiente (b) ensaio realizado à temperatura criogênica. ..	47
Figura 26 – Resultado do ensaio de ILSS para amostras puras e com E-MA-GMA antes do reparo.	48
Figura 27 – Resultado do ensaio de ILSS para amostras puras e com E-MA-GMA antes do reparo.	48
Figura 28 – Resistência ao cisalhamento interlaminar das amostras antes e depois do ciclo de reparo.	50
Figura 29 – Imagem de MEV para amostra do compósito fibra de vidro-epóxi sem termoplástico.	51
Figura 30 – Imagem de MEV para amostra do compósito fibra de vidro-epóxi sem termoplástico após o ensaio de ILSS.	52
Figura 31 - Imagem de MEV para amostra do compósito fibra de vidro-epóxi sem termoplástico após o reparo.	52
Figura 32 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA no plano médio antes do ILSS.	53
Figura 33 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA no plano médio depois do ILSS.....	54
Figura 34 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA no plano médio depois do reparo.	54
Figura 35 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA antes do ILSS.....	55

Figura 36 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA depois do ILSS.	55
Figura 37 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA (a) depois do ILSS (b) depois do reparo.....	56
Figura 38 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA (a) depois do ILSS (b) depois do reparo.....	57
Figura 39 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA antes do ILSS.	58
Figura 40 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA após ILSS.	59
Figura 41 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA após o ciclo de reparo.....	59
Figura 42 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA (a) antes do ILSS (b) após o ILSS e (c) após o ciclo de reparo.	60
Figura 43 – Filamentos de E-MA-GMA unindo superfícies delaminadas.....	60
Figura 44 – Imagem de FEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA após o ciclo de reparo (a) camada de E-MA-GMA (b) ligamento de E-MA-GMA unindo as superfícies da delaminação na interface compósito-termoplástico.....	61
Figura 45 – Espectro de FTIR em pó de E-MA-GMA.....	62
Figura 46 – FTIR para compósitos fibra de vidro-epóxi puro (curva preta) e com adição de 5% de E-MA-GMA (curva vermelha).....	63
Figura 47 – Espectros de FTIR para E-MA-GMA puro (curva em azul), do compósito fibra de vidro puro (curva em preto) e do compósito fibra de vidro com adição de E-MA-GMA (curva em vermelho).	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos materiais compósitos poliméricos quanto à natureza da matriz e tipos de reforços. Fonte ANTEQUERA et al. (1991).....	17
Tabela 2 – Ciclos de cura recomendados para o <i>prepreg</i>	29
Tabela 3 – Propriedades do <i>prepreg</i>	29
Tabela 4 – Propriedades do E-MA-GMA. Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2017.; SILVEIRA, 2015).	30
Tabela 5 – Resultados de Tg para amostras ensaiadas em análises de DMA.	42
Tabela 6 – Força máxima e resistência ao cisalhamento das amostras antes e após o ensaio de ILSS.	49
Tabela 7 – Picos correspondentes ao espectro de FTIR da amostra E-MA-GMA puro (CHOLAKE et al., 2014; MEURE et al., 2010).....	62

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1. Materiais Compósitos	15
2.2. Pré-impregnados.....	17
2.3. Auto-reparo em compósitos de matriz polimérica	19
2.3.1. Termoplásticos como agentes de reparo	22
3. OBJETIVOS.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Pré-impregnado fibra de vidro-epóxi	29
4.2. Poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA)	29
4.3. Processamento das placas	31
4.3.1. Confeção das placas laminadas	31
4.4. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	35
4.5. Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS)	36
4.6. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Análise Dinâmico Mecânica	40
5.2. Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar	44
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5.4. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	62
6. CONCLUSÃO	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos e os compósitos estruturais, quando em serviço, são susceptíveis a formação de microtrincas e delaminações induzidas por carregamentos mecânicos, impacto, condições ambientais ou ainda por uma combinação destes fatores. A presença de microtrincas e delaminações na estrutura do material, onde a detecção e a intervenção externa são difíceis e/ou impossíveis, pode comprometer o desempenho mecânico e a integridade do material (KESSLER et al, 2003; TONG, 2010; WU et al., 2008).

Inspirada nos processos de auto-reparo encontrados na natureza, como a cicatrização de um corte na pele humana, a incorporação de agentes de auto-reparo tem sido estudada como uma possível solução para estender a vida útil dos componentes poliméricos. Além de reduzir os custos com reparo, diminuir o tempo gasto com manutenção e principalmente tornar os materiais mais seguros e confiáveis (BOND, 2008; WU et al., 2008).

As pesquisas na área de materiais com auto-reparo se encontram hoje em um estágio relativamente avançado, abrangendo as três principais classes de materiais: polímeros, cerâmicas e metais. Sendo os polímeros, ou compósitos poliméricos, os mais avançados nesses estudos (HAGER, 2010).

A literatura apresenta vários mecanismos de auto-reparo para materiais poliméricos e compósitos. Para os polímeros termorrígidos, os mecanismos mais estudados são os de adição de microcápsulas, fibras ocas e termoplásticos como agentes de reparo (WU et al., 2008)

O processo de auto-reparo em matrizes termorrígidas com a adição de um polímero termoplástico no estado sólido é realizado quando o material é submetido à uma temperatura superior à temperatura de fusão do termoplástico. Com isso, o termoplástico ganha mobilidade e preenche as microtrincas por capilaridade. Quando o termoplástico é solidificado, as microtrincas são fechadas e o compósito recupera parte de suas propriedades mecânicas (WU et al., 2008).

Vários agentes de reparo termoplásticos, polibisfenol-A-co-epicloridrina (PBE), policaprolactona (PCL), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(etileno-co

metil acrilato) (EMA), poli(etileno-co-acido metacrílico) (EMAA) e poli(etileno glicidil metacrilato) (EGMA) (WU et al., 2008), já foram investigados com relação à sua capacidade de auto-reparo em epóxi e compósitos de matriz epóxi. Entretanto, o termoplástico poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA) ainda foi pouco estudado em aplicações de auto-reparo, assim como em compósitos obtidos a partir de pré-impregnados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Materiais Compósitos

Materiais compósitos podem ser definidos como uma combinação de no mínimo duas fases com características distintas. Uma fase é contínua, também chamada de matriz, e a outra, é a fase descontínua ou reforço. Uma vez que o reforço e a matriz estão ligados através de uma boa interface, o compósito apresenta uma combinação de propriedades exclusivas que não são adquiridas por nenhuma das fases isoladas (FLINN; TROJAN, 1981; KIM; MAI, 1998; PARDINI; PERES, 1996).

A interface consiste na superfície formada pela fronteira onde ocorre o contato entre o reforço e a matriz, e a sua principal função é de permitir a transferência de carga entre tais componentes. As propriedades finais dos compósitos dependem fundamentalmente da forma como os componentes individuais interagem entre si, ou seja, dependem da interface entre as fases descontínua e contínua (CAVALCANTI, 2006; KIM; MAI, 1998).

Além da interação entre o reforço e a matriz, as propriedades finais dos materiais compósitos também são influenciadas pela geometria, teor e distribuição uniforme das fases, assim como pelas propriedades dos materiais constituintes (CALLISTER, 2013).

Quando comparado aos materiais convencionais de engenharia (como cobre, aço, alumínio, titânio), os materiais compósitos apresentam algumas vantagens, como a alta resistência mecânica e o alto módulo de elasticidade, aliados à baixa densidade. Estas propriedades interferem significativamente nas aplicações dos materiais compósitos, uma vez que são muito desejadas na aeronáutica e na indústria espacial, por exemplo. Ao utilizar materiais compósitos, a redução do peso é convertida diretamente em economia de combustível, tornando o funcionamento de um avião ou de um ônibus espacial mais econômico (CHOO, 1990). Além da indústria espacial, os compósitos vêm sendo aplicados em diversas áreas, tais como em implantes ortopédicos e odontológicos biocompatíveis; em veículos de Fórmula 1; plataformas marítimas de petróleo; pontes; telescópios; e pás de aerogeradores (DANIEL; ISHAI, 2006; PARDINI; PERES, 1996).

Os materiais compósitos podem ser classificados quanto ao tipo de reforço, podendo ser encontrado na forma particulada, na forma de laminados (estrutural) ou de fibras, como mostrado na Figura 1, ou ainda quanto à matriz, que pode ser cerâmica, metálica ou polimérica. Os materiais cerâmicos são inorgânicos e apresentam alta dureza e elevada resistência ao calor como suas principais características; os materiais metálicos, por sua vez, têm como características gerais a ductilidade e excelentes condutividades térmica e elétrica. Os materiais poliméricos se destacam pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica. A grande limitação do uso de metais em compósitos é a sua elevada densidade e custo do processo de fabricação. O uso de cerâmicas como matriz de materiais compósitos, por sua vez, é limitado devido a extrema fragilidade deste tipo de material (CAVALCANTI, 2006).

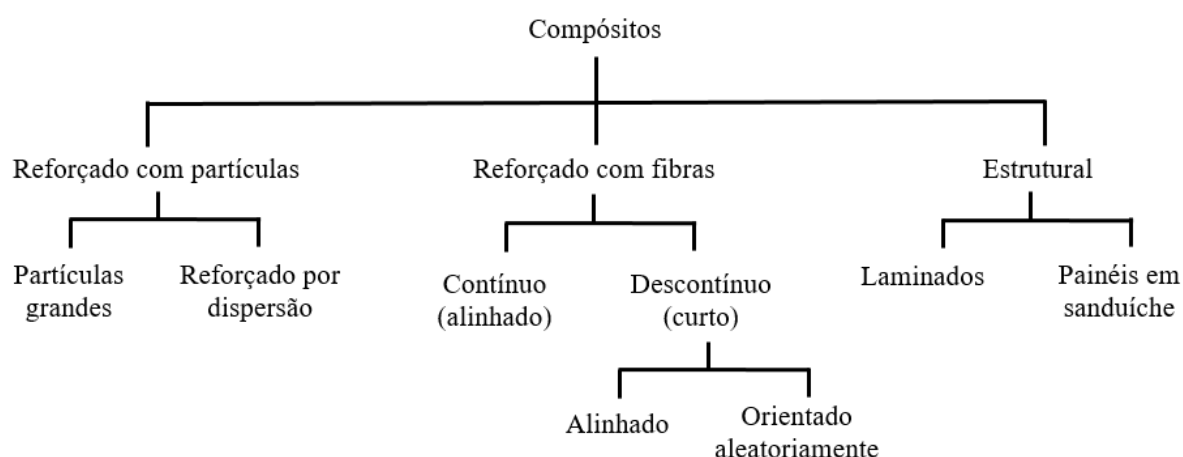


Figura 1 – Esquema de classificação dos tipos de compósitos quanto ao reforço.
Fonte: (CALLISTER, 2013).

Nas últimas décadas, os polímeros vêm se destacando e substituindo muitos materiais convencionais em diversas aplicações, assim como os materiais compósitos. Dentre os tipos de matrizes, as poliméricas são as mais utilizadas graças às vantagens que os polímeros oferecem em relação aos materiais convencionais, como as facilidades de processamento, produção e redução de custo. Na maioria das aplicações, as propriedades dos polímeros são melhoradas, usando fibras e materiais particulados como reforço, para adequá-las aos requisitos solicitados pelo mercado (SAHEB; JOG, 1999).

Nos compósitos de matriz polimérica, pode existir a combinação da alta resistência aliada à grande flexibilidade, na qual se pode exemplificar a alta resistência da fibra ao ser utilizada em uma matriz de baixa rigidez, onde as fibras estão alinhadas na direção do carregamento (HULL, 1996).

Dentro da classe dos compósitos poliméricos, os que mais se destacam com relação ao número de aplicações estruturais são listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos materiais compósitos poliméricos quanto à natureza da matriz e tipos de reforços. Fonte (ANTEQUERA et al., 1991).

Classificação	Tipos de Matrizes	Tipos de Reforços mais Usados
Compósitos de matriz polimérica		Fibras de vidro
	Termoplástica	Fibras de carbono
	Termofixa	Fibras de aramida (Kevlar)
		Fibras vegetais

O emprego de fibras como reforço em materiais compósitos tem se destacado mais do que os outros tipos de reforços pelo simples fato de que a maioria dos materiais é mais resistente mecanicamente e rígido na forma de fibras do que em outras formas. A fibra de vidro foi o primeiro tipo de fibra utilizada como reforço, seguida das fibras de boro, carbono, alumina e carbeto de silício, como reforços de matrizes cerâmica, metálica e polimérica (CHAWLA, 2012).

As principais características que proporcionam vantagens significativas às fibras de vidro são: excelente aderência fibra-matriz, boas propriedades dielétricas, baixo custo, alto alongamento na ruptura, facilidade no processamento, boa resistência química, térmica e elétrica, alta resistência à tração e resistência ao calor e ao fogo devido ao seu alto ponto de fusão (AQUINO e CARVALHO, 1992).

2.2. Pré-impregnados

Os pré-impregnados (*prepregs*) são produtos intermediários, prontos para moldagem, e podem ser definidos como uma mistura de fibras de reforço com um determinado polímero, termoplástico ou termorrígido, em uma particular fração em peso (PARDINI; PERES, 1996).

Os pré-impregnados apresentam algumas vantagens quando comparados às demais formas de materiais compósitos, como a integridade física durante o manuseio; longo tempo de utilização e armazenamento, podendo chegar a vários meses ou até indefinidamente, dependendo da matriz polimérica; viscosidade controlada para facilitar processamento; ciclos de cura e propriedades mecânicas ajustáveis de acordo com a necessidade; toxicidade reduzida; garantia da qualidade do desempenho do conjunto matriz polimérica / fibra de reforço podendo esta ser avaliada mediante testes de controle de qualidade após a fabricação dos componentes (PARDINI; PERES, 1996).

O processo de transformação do *prepreg* em uma peça infusível sob a ação do calor e da pressão é conhecido como “cura”, no qual pode ser realizado em autoclaves, fornos, placas aquecidas ou com utilização de mantas térmicas.

Um dos métodos mais utilizados é a cura em autoclave. No entanto, o processamento de compósitos espessos a partir desse método pode gerar dificuldades, por exemplo, uma cura não uniforme. Uma vez que a reação exotérmica de cura da resina pode acarretar em uma maior temperatura na região central do laminado e, possivelmente gerar tensões térmicas residuais devido a heterogeneidade da cura. Além disso, no processo de cura de laminados a partir de *prepregs*, há um excesso de resina que é liberado para fora do laminado. Se forem utilizadas várias lâminas de *prepreg*, o excesso de resina na região central pode não sair totalmente, causando uma compactação menor nessa região. Assim como o ar ou gases voláteis também podem ficar presos junto com esse excesso de resina. Tais problemas podem causar concentração de tensão e reduzir a qualidade de compósitos espessos (FERNANDES, 2014).

Uma alternativa ao uso da autoclave para produção de compósitos é a utilização da prensa aquecida, que consiste em pressionar o laminado em um molde rígido, sob pressão e temperatura determinados pelo representante do pré-impregnado. A prensagem à quente utiliza uma quantidade menor de energia e um menor consumo de recursos, além de um menor tempo de preparação e de ciclo (WALCZYK; KUPPERS, 2012).

2.3. Auto-reparo em compósitos de matriz polimérica

Os materiais compósitos e poliméricos são suscetíveis a danos, na forma de trincas ou microtrincas, induzidos por radiação ultravioleta, por carregamentos, por fatores térmicos ou químicos, ou ainda por uma combinação desses fatores durante o seu uso, resultando em um encurtamento das suas propriedades mecânicas ou em uma considerável diminuição da vida útil de serviço (LUO et al., 2009; OSSWALD; MENGES, 2003; TONG, 2010).

Os materiais desenvolvidos pelo homem, geralmente, não possuem a capacidade de auto-reparo. Ao contrário disso, todos os materiais de engenharia atuais eram e ainda são desenvolvidos baseados no paradigma da "prevenção de danos" ao invés de um conceito de "gerenciamento de danos" (HAGER; GREIL, 2010).

Inspirado nos sistemas biológicos em que mecanismos podem ser estimulados para reparar automaticamente os danos (por exemplo, reparo de fratura óssea e fechamento e cicatrização de lesões de vasos sanguíneo), restaurando assim a força e a função, foi proposto o conceito de materiais poliméricos com auto-reparo, visando o prolongamento da vida útil e a segurança dos componentes em serviço (HAGER; GREIL, 2010).

Um material com auto-reparo ideal deve ser capaz de detectar e reparar os danos continuamente ao longo da sua vida útil, recuperando o seu desempenho sem afetar negativamente as suas propriedades iniciais. O desenvolvimento bem-sucedido de materiais poliméricos de auto-reparo apresenta grandes oportunidades para ampliar as aplicações desses materiais na fabricação de componentes estruturais (WU et al., 2008).

Os mecanismos de auto-reparo, no geral, podem ser classificados de duas formas: extrínseca ou intrínseca (HIA et al., 2016). Os mecanismos extrínsecos envolvem agentes de reparo inseridos em "reservatórios" incorporados intencionalmente na matriz para tornar os materiais auto-reparáveis. Os principais mecanismos de auto-reparo extrínsecos em compósitos poliméricos são os de fibras ocas e microcápsulas (HIA et al., 2016).

O mecanismo de fibras ocas consiste na adição de agentes de reparo ou monômeros líquidos armazenados nas fibras ocas dispersas em meio ao material. Na ocorrência de propagação de uma trinca, algumas dessas fibras devem se romper e espalhar o líquido armazenado sobre a trinca, onde ocorrerá a polimerização, e, por conseguinte, o reparo da trinca, como mostrado na Figura 2.

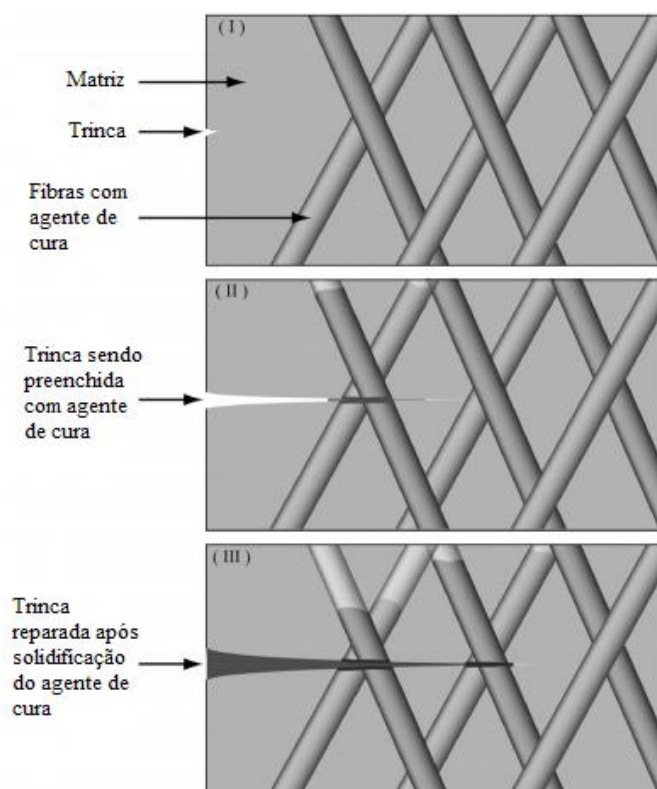


Figura 2 – Mecanismo de auto-reparo por fibras ocas. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2008).

O mecanismo de auto-reparo com microcápsulas envolve a incorporação de um agente de cura microencapsulado e de um catalisador disperso na matriz polimérica. Assim como no método das fibras ocas, é necessário que a trinca rompa a microcápsula e o agente de cura seja liberado para que o reparo ocorra, como mostrado na Figura 3. A polimerização subsequente do agente de cura com o catalisador repara o material e previne a propagação da trinca (WU et al., 2008).

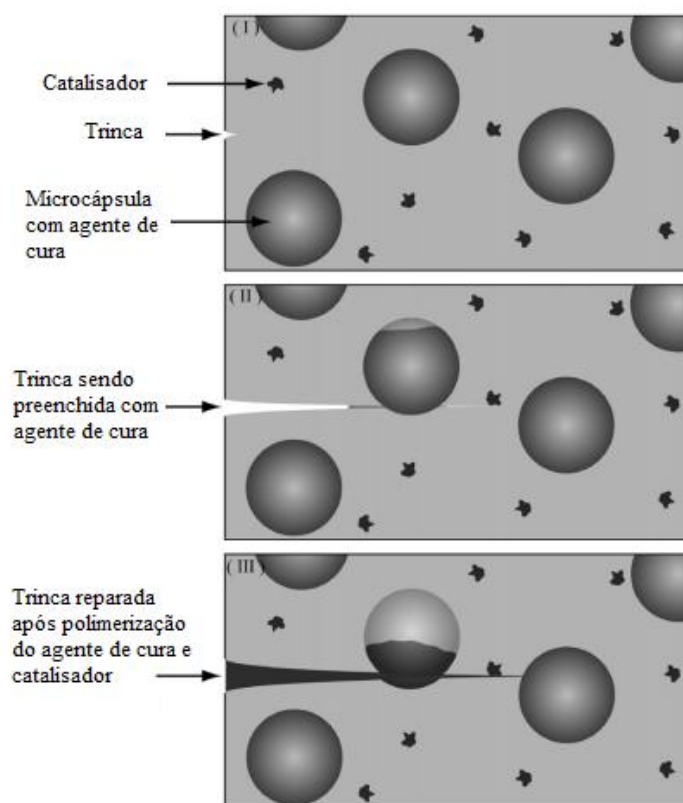


Figura 3 – Mecanismo de auto-reparo com microcápsulas. Fonte: (WU et al., 2008).

Apesar dos altos níveis de recuperação proporcionados por esses sistemas, a dificuldade de processamento e a incapacidade de reparo de múltiplas fraturas na mesma área são fatores limitantes para aplicação desse mecanismo em larga escala (WU et al., 2008).

Os mecanismos intrínsecos são caracterizados pela capacidade de reparo na própria matriz, após um dano, na presença de estímulos externos como calor, luz UV, ou substâncias químicas. Esse mecanismo tem como principal vantagem a capacidade de repetição indefinida, uma vez que o reparo é inerente à estrutura química do polímero. Entretanto, a necessidade de alguma ativação externa pode ser considerada como uma limitação desse mecanismo de reparo (HIA et al., 2016). Um mecanismo intrínseco promissor para resinas termorrígidas é a adição de termoplásticos como agentes de reparo (PINGKARAWAT et al., 2013).

2.3.1. Termoplásticos como agentes de reparo

A utilização de termoplásticos como agentes de reparo para matrizes termorrígidas é outro mecanismo que vêm sendo estudado nas últimas décadas. Esse mecanismo se baseia na incorporação de um agente de reparo termoplástico em estado sólido na matriz termorrígida. No qual, durante o aquecimento, as ligações intermoleculares fracas dos termoplásticos irão romper, possibilitando a movimentação das moléculas para as regiões danificadas e permitindo o reparo da matriz termorrígida, como apresentado na Figura 4 (HIA et al., 2016).

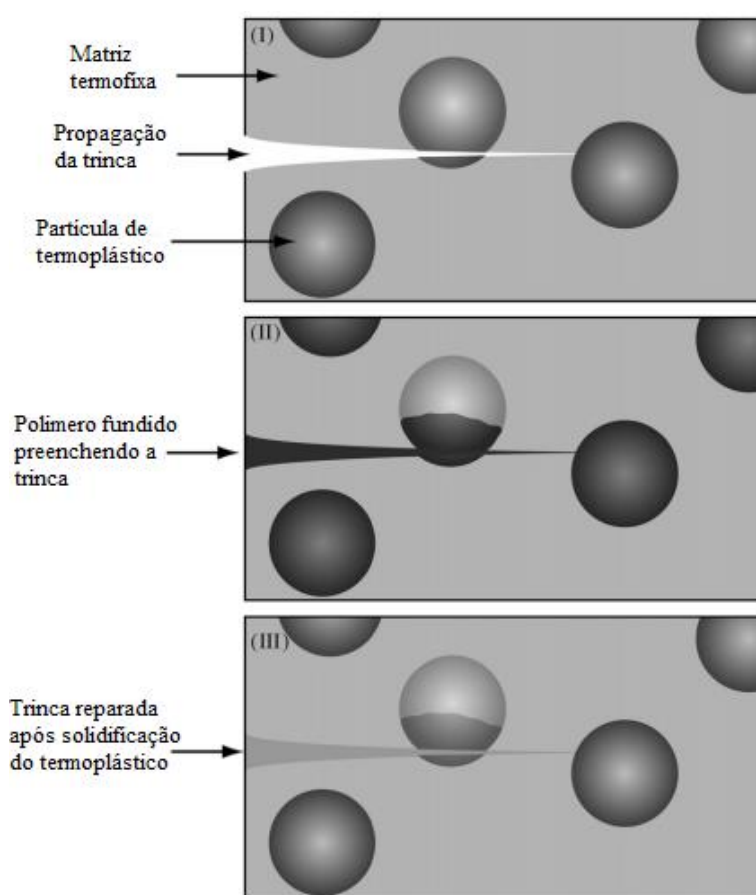


Figura 4 – Mecanismo de auto-reparo por adição de termoplástico. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2008).

Algumas propriedades são consideradas críticas na seleção de um termoplástico para fins de auto-reparo. O termoplástico deve apresentar ponto de fusão e viscosidade que permitam o fluxo no interior das trincas. Além disso, os grupos funcionais do termoplástico devem ser quimicamente reativos com os grupos da matriz termorrígida. E ainda, o termoplástico deve apresentar boas propriedades

adesivas, apresentando fortes ligações com a matriz durante o reparo do dano (HIA et al., 2016).

Considerando esses critérios, a literatura reporta alguns polímeros termoplásticos como possíveis agentes de reparo eficientes para matriz epóxi: Polibisfenol-A-co-epicloridrina (PBE), Policaprolactona (PCL), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(etileno-co metil acrilato) (EMA), poli(etileno-co-acido metacrílico) (EMAA) e poli(etileno glicidil metacrilato) (EGMA) (WU et al., 2008).

Pingkarawat et al. (2013) estudaram os efeitos da adição de partículas termoplásticas de EGMA na capacidade de reparo de compósitos carbono-epóxi. Os compósitos foram produzidos através do processo de laminação manual com utilização de resina epóxi DGEBA, endurecedor amínico TETA e as partículas de EGMA (10% em massa), previamente misturados, e fibras de carbono (PINGKARAWAT et al., 2013).

A eficiência do EGMA no reparo das trincas provenientes da delaminação nos compósitos foi determinada a partir do teste DCB (*Dual Cantilever Beam Test*). Após o teste DCB, as amostras foram reparadas a 150°C por 30 minutos, e uma pressão de 25 kPa foi aplicada para certificar que as superfícies trincadas estivessem em contato durante o reparo. Em seguida, o teste DCB foi repetido para determinar a tenacidade à fratura interlaminar dos compósitos. Foi encontrada uma eficiência de reparo parcial ($\eta_c = 57\%$) através da relação da tenacidade à fratura do compósito antes e após o reparo (PINGKARAWAT et al., 2013).

Ainda nesse estudo, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para examinar as superfícies das fraturas e a propagação da trinca após o reparo. As imagens revelaram que a eficiência de reparo do sistema é resultado da deformação plástica do EGMA, que se transforma em finos ligamentos unindo as superfícies delaminadas (Figura 5a). Esses ligamentos são capazes de transferir a tensão aplicada através da trinca, aumentando a resistência interlaminar do sistema (Figura 5b) (PINGKARAWAT et al., 2013).

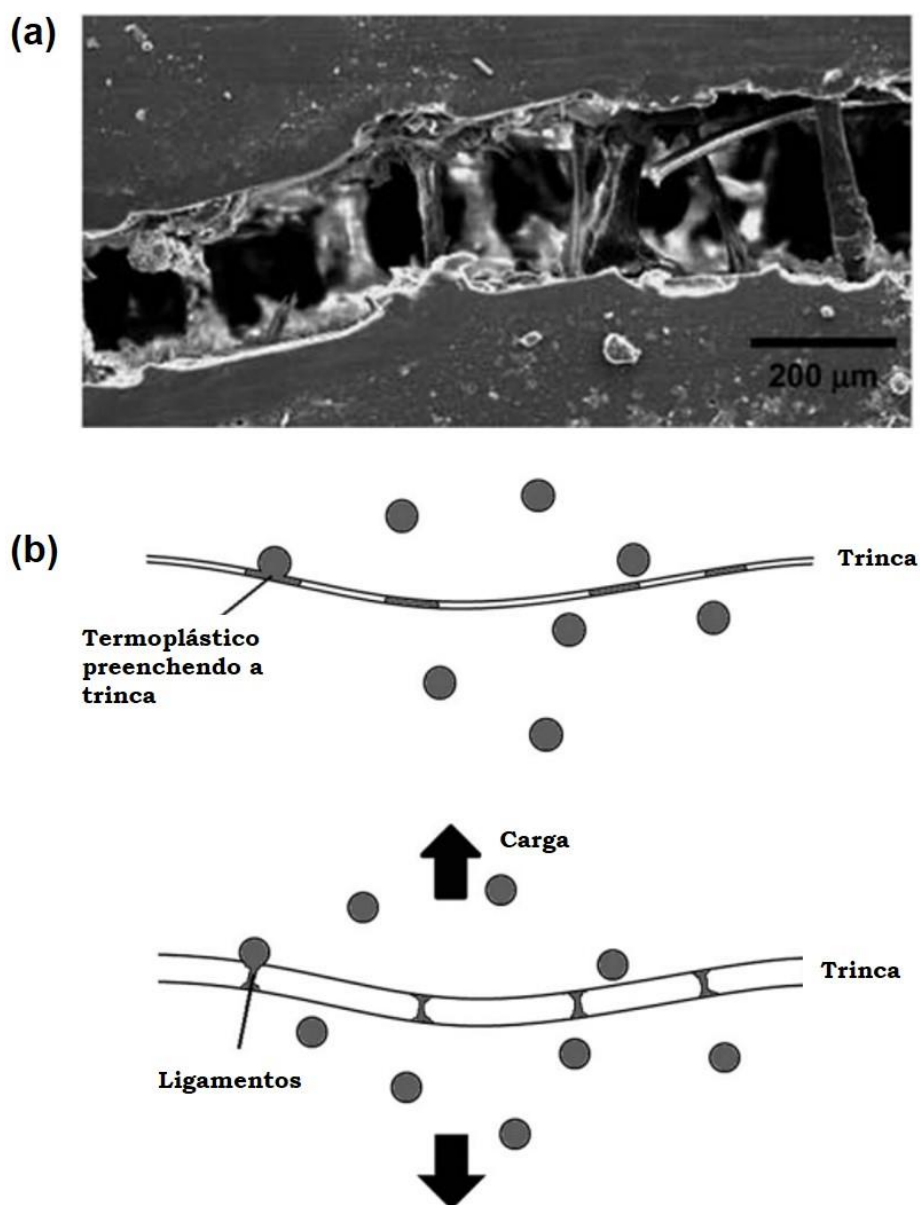


Figura 5 – Formação de ligamentos de EGMA entre as superfícies delaminadas (a) imagem de MEV da seção transversal das amostras submetidas ao teste DCB e (b) representação esquemática do mecanismo de reparo antes e depois da aplicação de carga e abertura da trinca. Fonte: Adaptado de (PINGKARAWAT et al., 2013).

Wang et al. (2012) estudaram o efeito da adição dos termoplásticos EMAA e EMA na capacidade de reparo de compósitos carbono-epóxi. Os compósitos foram produzidos a partir da adição de filmes de EMAA e EMA, contendo 23% em massa, entre as camadas de *prepreg* carbono-epóxi, e processados em autoclave (WANG et al., 2012).

A eficiência do auto-reparo foi avaliada através dos testes DCB e SBS (“short beam shear”), comparando amostras antes e depois do reparo com amostras sem adição dos termoplásticos. Após cada teste, as amostras foram reparadas a 150°C

por 30 minutos, e os mesmos foram repetidos para avaliar a tenacidade à fratura e a resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito após um ciclo de reparo. A Figura 6 apresenta os resultados do teste SBS. Foram estudados três grupos de amostras: amostras de controle (sem adição de termoplástico), amostras antes do reparo e amostras após o reparo.

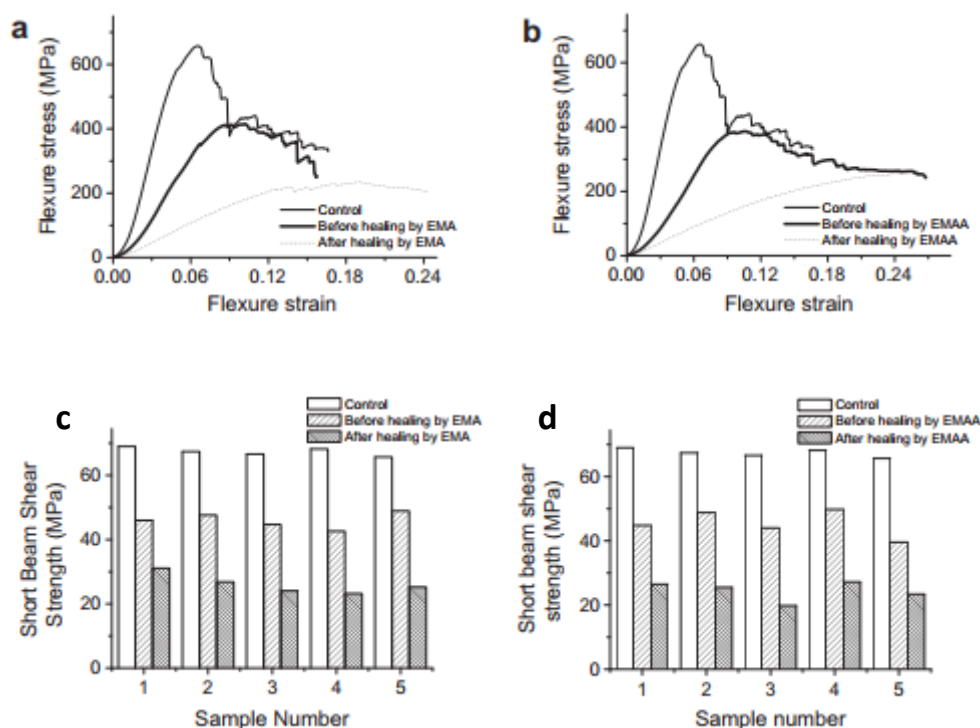


Figura 6 – Curvas tensãoxdeformação do ensaio SBS dos compósitos com os termoplásticos (a) EMA (b) EMAA. Resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos com (c) EMA e (d) EMAA. Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2012)

Foi observada, a partir dos resultados, que tanto o EMAA quanto o EMA melhoraram a tenacidade à fratura interlaminar dos laminados, bem como, diminuíram a resistência ao cisalhamento interlaminar devido à baixa resistência ao cisalhamento dos termoplásticos. Logo, os autores concluíram que houve apenas um reparo parcial das propriedades mecânicas após o reparo (WANG et al., 2012).

As imagens de MEV obtidas por Wang et al. (2012), Figura 7, mostraram que os filmes de EMA adicionados entre as laminas de *prepreg* foram insuficientes para reparar totalmente as trincas provenientes do teste SBS, o que pode explicar a eficiência parcial (46%) de reparo do termoplástico.

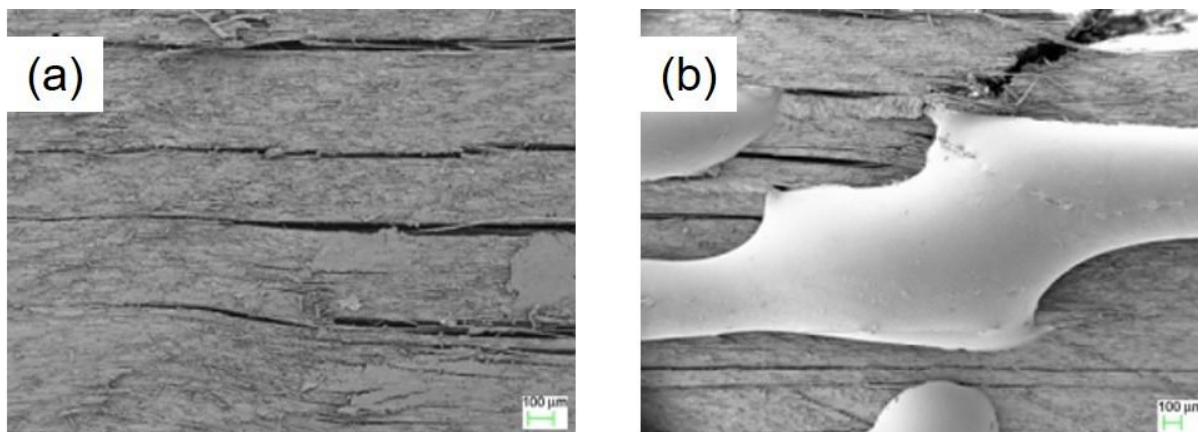


Figura 7 – Imagens de MEV da seção transversal das amostras submetidas ao teste DCB e reparadas a 150°C por 30 minutos (a) amostra pura – sem EMA (b) amostra com filmes de EMA. Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2012).

Um outro estudo, realizado por Meure et al. (2009), foi analisado a capacidade do EMAA como agente de reparo em resina epóxi. Para isso, 15% em massa de partículas do termoplástico, com aproximadamente 250-425µm, foram adicionadas diretamente à resina. A capacidade de reparo do sistema foi avaliada pelos testes TDCB (*Tapered-Double Cantilever Beam*) e SENB (*Single Edge Notched Beam*). Foram testados três grupos de amostras: amostras virgens (com pré-trinca), amostras danificadas (pré-trincadas e submetidas a um carregamento para provocar o aumento da trinca inserida anteriormente), e amostras reparadas (amostras danificadas submetidas a aquecimento a 150°C por 30 minutos). Os autores observaram que a adição de EMAA provocou uma redução do módulo de elasticidade e um aumento da resistência à fratura da resina, confirmando que essa adição de termoplástico, em geral, resulta em redução de rigidez e aumento na tenacidade da resina epóxi. Os resultados dos testes TDCB e SENB estão apresentados na Figura 8.

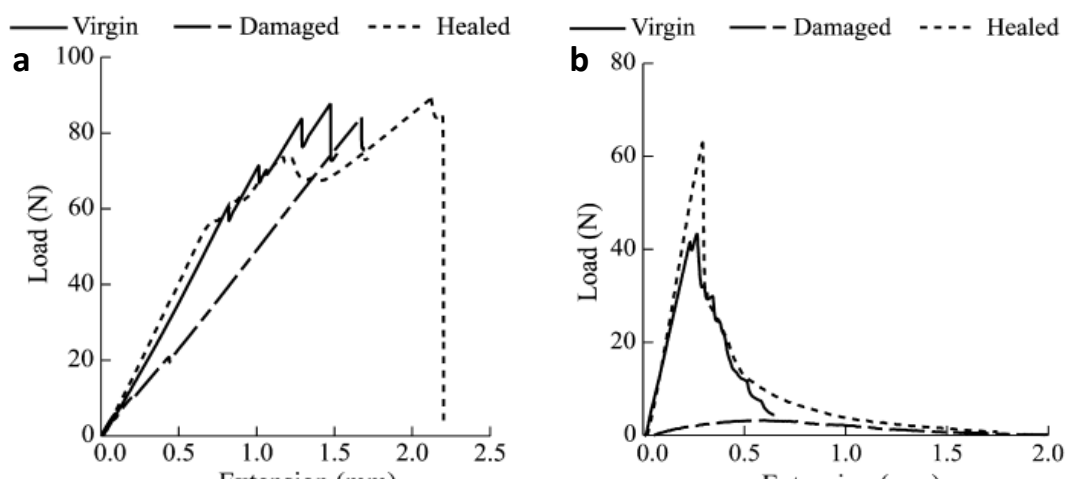


Figura 8 – Resultados dos ensaios de resistência à fratura (a) TDCB (b) SENB. Fonte: (MEURE et al. 2009).

Foi observado, nos dois ensaios, a recuperação de resistência à fratura das amostras de epóxi contendo o termoplástico EMAA. Na Figura 8a, observou-se que a amostra virgem apresentou resistência máxima de 87N, enquanto a amostra reparada apresentou resistência de 74N, resultando em uma eficiência de 85%. Já na Figura 8b, para o ensaio SENB, observou-se resistência máxima de 43N para a amostra virgem e resistência máxima de 60N para a amostra reparada, resultando em uma eficiência de reparo superior a 100% (MEURE et al. 2009).

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho envolve investigar a capacidade de auto-reparo do compósito fabricado a partir do *prepreg* fibra de vidro-epóxi com a adição do termoplástico poli (etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA), além da investigação sobre alterações termomecânicas, químicas e microestruturais provocadas pela adição do termoplástico ao compósito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Pré-impregnado fibra de vidro-epóxi

O *prepreg* utilizado neste estudo foi o Hexply® M9.6F/32%/UD1600+V50/G+F da Hexcel, que possui uma fração de 32% de sua massa em matriz epóxi, reforçada com a fibra de vidro UD1600+V50 (E-glass) com densidade de 2.56 g/cm³. A espessura nominal da lâmina é de 1,0 mm.

O fabricante apresenta alguns ciclos de cura possíveis para esse material, que são mostrados Tabela 2, com pressões de compactação podendo variar de 0,5 a 5 bar, e taxas de aquecimento de 0,5 a 5°C/min. A ficha de identificação técnica indica que a temperatura de transição vítrea da matriz é de 120°C, e que a densidade da matriz é de 1,20 g/cm³.

Tabela 2 – Ciclos de cura recomendados para o *prepreg*.

Temperatura (°C)	Tempo (min)
80	510
100	100
120	40

A ficha técnica fornecida pelo fabricante apresenta algumas propriedades do *prepreg* após o ciclo de cura de 30 minutos a 140°C e 5 bar de pressão, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do *prepreg*.

Propriedades do <i>prepreg</i> curado a 140°C		
Propriedade	Valor	Método
Resistência à tração	1160 MPa	EN ISO527
Resistência à flexão	1370 MPa	EN14125
ILSS	55 MPa	EN2377

4.2 Poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA)

O poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (E-MA-GMA) é um terpolímero de etileno, acrilato de metila e metacrilato de glicida que pertence à classe

dos elastômeros termoplásticos, TPE (*thermoplastic elastomer*) (PEREIRA, 2014; SILVEIRA, 2015). Sua estrutura química é apresentada na Figura 9.

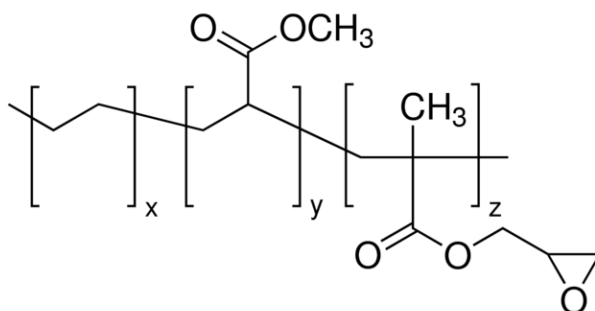


Figura 9 – Estrutura química do E-MA-GMA. Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2017).

O E-MA-GMA utilizado nesta pesquisa apresenta um conteúdo de 25% em massa do comonômero de acrilato de metila e um conteúdo de 8% em massa de metacrilato de glicidila. Algumas propriedades do material são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades do E-MA-GMA. Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2017.; SILVEIRA, 2015).

Poli (E-MA-GMA)		
Propriedade	Valor	Método
Densidade (25°C)	0,94 g/mL	
Índice de fluidez (190 °C/2.16kg)	6g/10min	ASTM D1238
Ponto de fusão	39°C	
Resistência à tração na ruptura	4 MPa	ASTM D638
Alongamento na ruptura	1100%	ASTM D638
Módulo de flexão	<30 MPa	ASTM D790
Dureza	70	ASTM D2240 - Shore A
Temperatura de transição	40 °C	ASTM D1525 - Vicat, 1kg load

O E-MA-GMA foi escolhido pois além de apresentar baixa temperatura de fusão, segundo a literatura, os copolímeros E-MA e E-GMA, separados, foram eficientes em sistemas de auto-reparo em matrizes epóxi (PINGKARAWAT et al., 2013; WANG et al., 2012).

4.3 Processamento das placas

Primeiramente, o rolo de *pregreg* foi removido do freezer e alocado em uma sala climatizada a 23°C, até que se atingisse a temperatura ambiente.

Atingida a temperatura ambiente, o *pregreg* foi cortado em lâminas, que foram embaladas em filmes de polietileno e armazenadas no freezer até o momento de sua utilização. O mesmo procedimento de estabilização até a temperatura ambiente foi novamente realizado no momento da preparação dos laminados.

Foram fabricadas placas com e sem adição do E-MA-GMA entre as lâminas de *pregreg*. O termoplástico foi utilizado em uma concentração de 5% em massa de resina do *pregreg*, que foi obtido a partir de moagem e peneiramento, utilizando respectivamente, um moinho criogênico IKA - A11 Basic 2900000 e uma peneira granulométrica ASTM 35 - MESH/TYLER 32 - 500 µm.

Considerando que o *pregreg* utilizado apresenta 32% de resina, e que a massa total (M_T) do laminado antes da cura é a soma das massas de cada lâmina de *pregreg*, as lâminas foram pesadas individualmente e a massa de resina (M_R) foi calculada conforme a Equação 1.

$$M_R = M_T \times 0,32 \quad \text{Eq. 1}$$

A massa de pó de E-MA-GMA necessária para as placas com 5% de termoplástico foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$M_{EMAGMA} = M_R \times 0,05 \quad \text{Eq. 2}$$

4.3.1 Confecção das placas laminadas

As placas foram fabricadas com dimensões de 30x30 cm e com espessuras de 4 mm e de 2 mm. As placas com 4 mm de espessura foram fabricadas para a obtenção dos corpos de prova utilizados no ensaio de ILSS e foram produzidas com 4 lâminas de *pregreg* na direção 0°. As placas com espessura de 2 mm, por sua vez, foram utilizadas para as demais caracterizações e foram produzidas com 2 lâminas de *pregreg* na mesma direção. As partículas de termoplástico foram adicionadas nos planos médios dos laminados, como mostra a Figura 10.

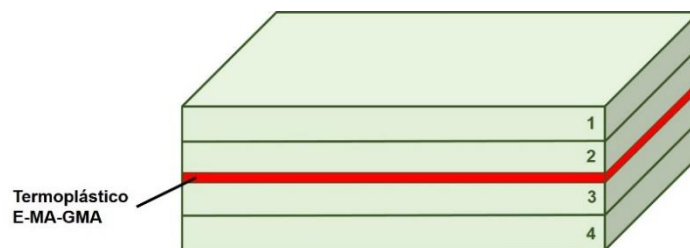


Figura 10 – Modelo do laminado fabricado com quatro lâminas de *prepreg*, indicadas por (1), (2), (3) e (4), e com o E-MA-GMA no plano médio, em vermelho.

Também foi confeccionada uma placa com três camadas de termoplástico, no qual foi adicionado entre todas as lâminas de *prepreg*, como mostrado na Figura 11.

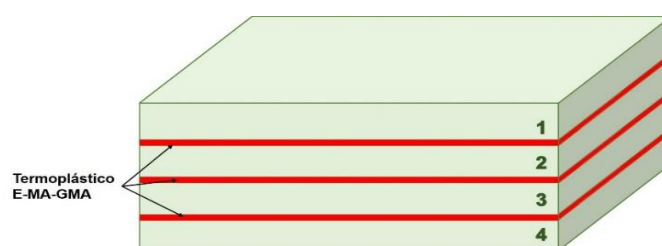


Figura 11 – Modelo do laminado fabricado com quatro lâminas de *prepreg*, indicadas por (1), (2), (3) e (4), e com três camadas de E-MA-GMA, em vermelho.

As partículas de E-MA-GMA foram distribuídas sobre uma lâmina de vidro (Figura 12a) buscando garantir uma dispersão homogênea do pó. Em seguida, o *prepreg* foi posicionado sobre a placa de vidro para que as partículas do termoplástico aderissem à sua superfície adesiva resultante da cura incompleta da resina (Figura 12b). Entretanto, a grande quantidade de E-MA-GMA dificultou a adesão de todas as partículas e o excesso foi depositado com o auxílio de uma espátula.

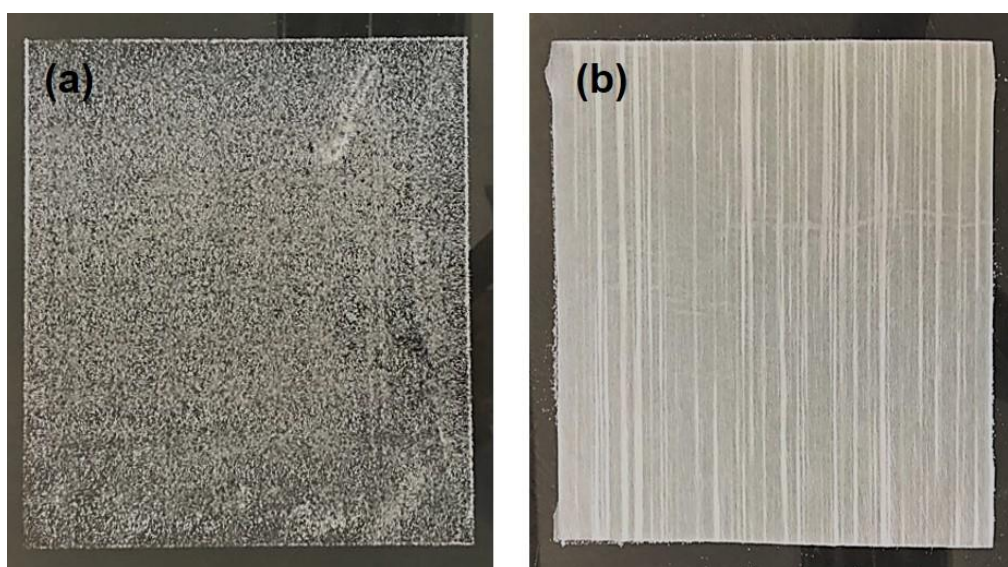


Figura 12 – Dispersão das partículas de E-MA-GMA nas lâminas de *prepreg*.

Após a dispersão do termoplástico, as outras lâminas foram posicionadas e a placa foi então submetida à prensagem. As placas laminadas foram confeccionadas com a utilização de uma prensa hidráulica uniaxial aquecida equipada com um controlador de temperatura e um manômetro hidráulico, com uma faixa de carga de trabalho de 0 a 15 toneladas.

Foi utilizado um molde fechado de alumínio, apresentado na Figura 13, no qual foi aplicado um desmoldante à base de óleo de silicone QZ 13 da HUNTSMAN em toda a sua superfície. Após a secagem do desmoldante e montagem do laminado, o molde foi posicionado entre as placas de aquecimento da prensa, como mostrado na Figura 14.

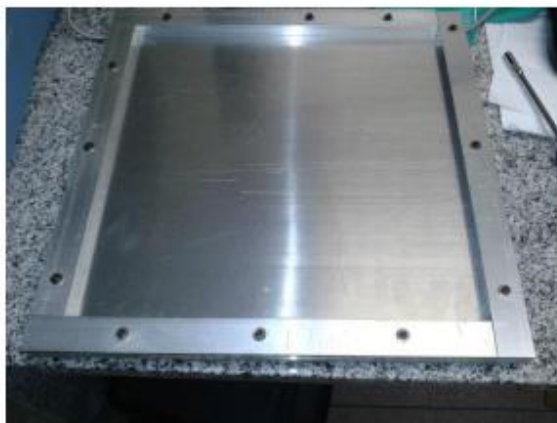


Figura 13 – Molde fechado de alumínio para fabricação das placas. Fonte: (FERNANDES, 2014).

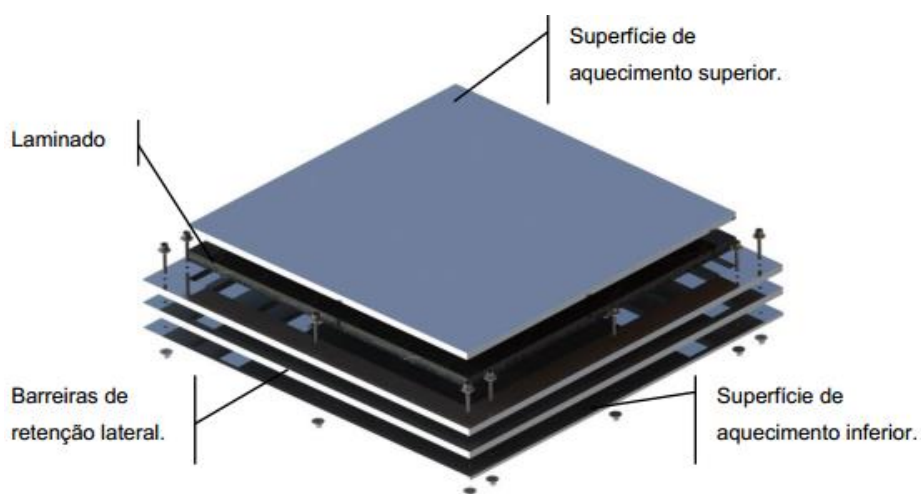


Figura 14 – Sistema de acomodação do laminado no molde. Fonte: (FERNANDES, 2014).

Foram realizados dois ciclos de cura, segundo recomendações do fabricante do *preg*, um para as placas de 4 mm de espessura, apresentado na Figura 15, e outro para as placas de 2 mm de espessura, apresentado na Figura 16.

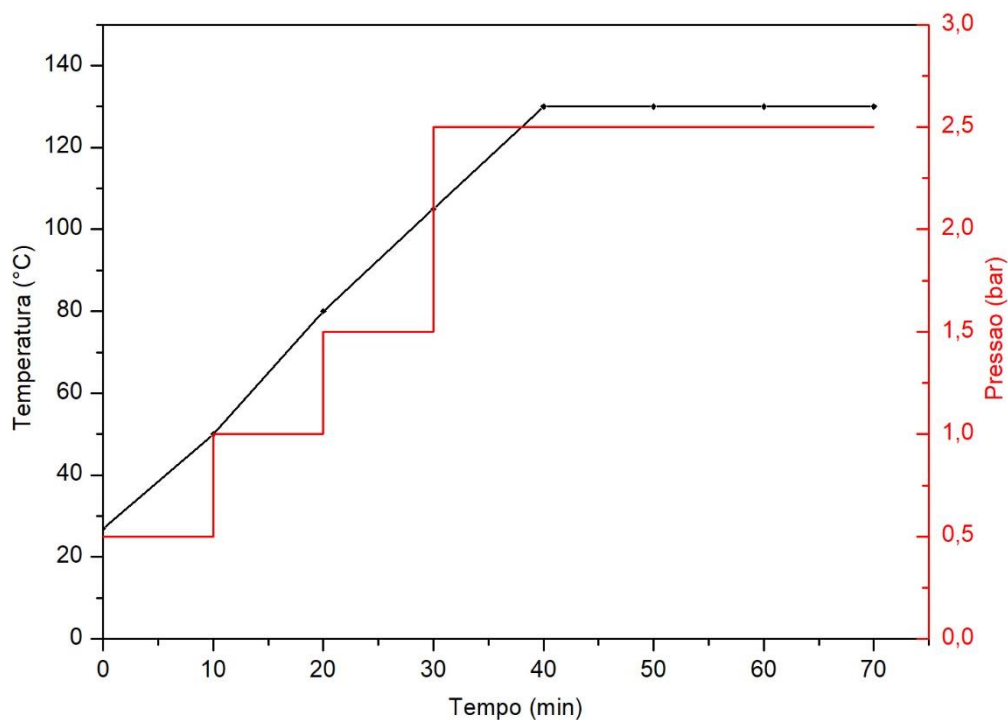


Figura 15 – Ciclo de cura para a placa de 4 mm de espessura.

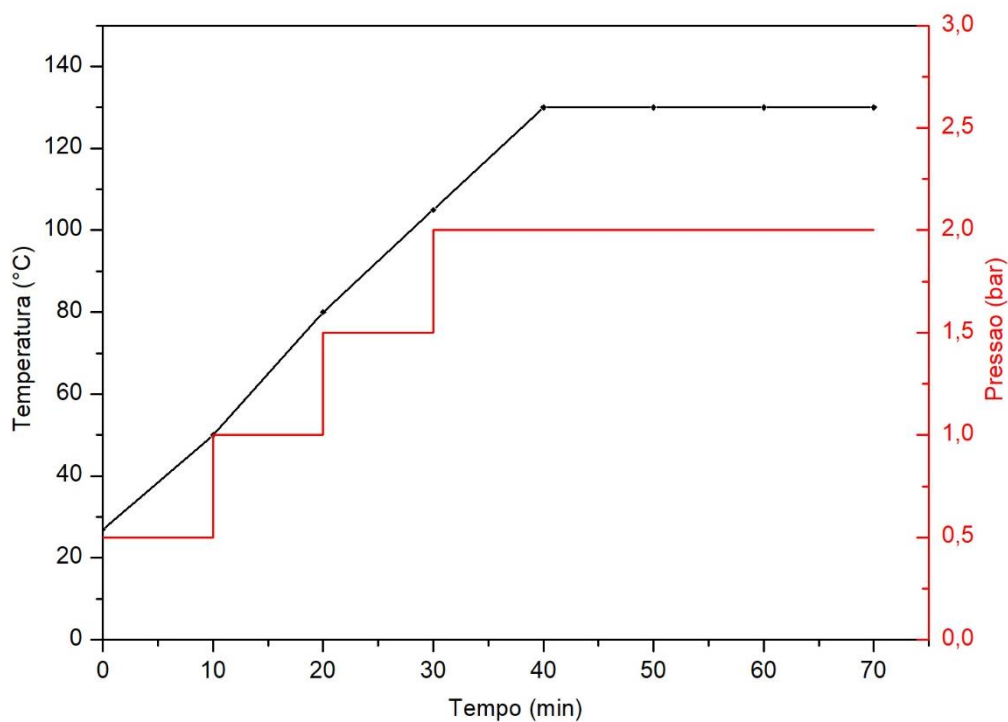


Figura 16 – Ciclo de cura para a placa de 2 mm de espessura.

Antes de realizar os ciclos de cura, foi realizada uma pré-compactação do laminado, a fim de aumentar o contato entre as lâminas e garantir um aquecimento mais homogêneo, já que a pressão utilizada durante o aquecimento seria de apenas 0,5 bar e a montagem das lâminas foi realizada manualmente. Para isso, foi aplicada sobre o molde uma pressão de 1 bar.

4.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como principal objetivo estudar as propriedades dos materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação ou da combinação destes parâmetros.

A partir desta técnica é possível relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades termomecânicas, com relaxações moleculares, as quais podem ser ocasionadas por mudanças conformacionais e/ou deformações microscópicas geradas pela movimentação molecular, devido a variação de temperatura, frequência ou tempo. A técnica de DMA é comumente utilizada para caracterização de materiais poliméricos, devido a sua característica viscoelástica. A partir das informações obtidas por DMA é possível conhecer o comportamento mecânico, estrutura, morfologia e o comportamento viscoelástico do material analisado (CASSU; FELISBERTI, 2005).

A Figura 17 representa uma curva típica resultante dos dados obtidos pelo método DMA. É possível observar que o material passa de um estado vítreo para um estado elástico ou elastomérico com o aumento da temperatura. As primeiras transições observadas são chamadas de transição γ e transição β , e estão relacionadas a relaxações de ramificações e grupos laterais das cadeias poliméricas (β) e movimentações de outros pequenos segmentos que envolvem pelo menos quatro átomos de carbono (γ) (FENG, 2016). Também se observa uma queda nos valores de E' e um pico na curva de E'' e de $\tan \delta$. Esta transição é conhecida por transição vítrea.

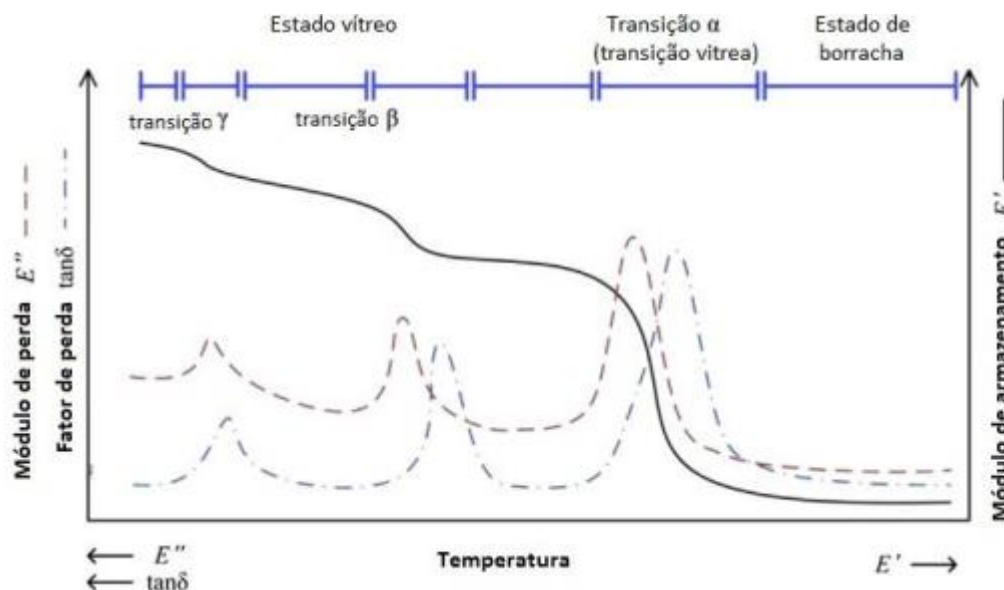


Figura 17 – Curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura, obtida com os resultados da técnica de DMA. Fonte: Adaptado de (FENG; GUO, 2016).

Os ensaios foram realizados utilizando um TA Instruments, modelo DMA Q800, configuração *single cantilever*, amplitude de 0,1%, modo *frequency strain* para frequência de 1 Hz, faixa de aquecimento de 25 a 200 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min, corpos-de-prova com geometria retangular com dimensões de 56 x 3 x 2 mm, segundo a norma ASTM D7028.

4.5 Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS)

A eficiência de reparo em mecanismos de adição de termoplástico em compósitos poliméricos geralmente é avaliada em termos da recuperação da resistência ao cisalhamento interlaminar por teste de flexão estática de três pontos (WU et al., 2008). Uma vez que o ensaio resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) é rápido e simples para caracterizar a resistência ao cisalhamento dos materiais compósitos antes e depois do mecanismo de auto-reparo.

Utilizando-se um corpo de prova com forma geométrica de uma viga curta, esse ensaio fornece a resistência máxima de adesão interfacial, após ser submetido ao carregamento de flexão em três pontos. A falha ocorre no plano médio paralelo às fibras por modo de cisalhamento e a carga de fratura é interpretada como a medida de resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito (CÂNDIDO et al., 2000).

Considerando que o corpo de prova para ensaio ILSS tem seção retangular de largura b e altura h , a tensão de cisalhamento ao longo da seção transversal apresenta distribuição parabólica, ou seja, a intensidade varia de zero nas partes superior e inferior ao valor máximo no eixo neutro. Desse modo, a tensão de cisalhamento máxima atua no plano médio do corpo de prova e é essa tensão que provoca a falha (HIBELLER, 2004).

O ensaio em três pontos descrito na norma ASTM D2344 estabelece para os compósitos reforçados com fibras de vidro, corpos de prova de razão largura/espessura igual a 2 e razão comprimento/espessura igual a 6. Foram testados 7 corpos-de-prova para cada lote de compósito obtido, com adição do termoplástico no plano médio do laminado, em três camadas do laminado – entre as laminas de *prepreg* – e sem adição do mesmo, com dimensões de 24 mm x 8 mm x 4 mm (comprimento x largura x espessura). Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios Shimadzu AGX-100, com célula de carga de 5 toneladas, acoplada a um computador que processa graficamente as curvas de carga em função do deslocamento. Anteriormente aos ensaios de ILSS, as amostras foram condicionadas em estufa a 50°C por 48 horas e, em seguida, colocadas em dessecador até o momento do ensaio de ILSS.

A fim de observar a capacidade de reparo do E-MA-GMA no compósito, após a primeira delaminação das amostras analisadas, estas foram levadas à estufa por 30 minutos à 150°C e testadas novamente.

As amostras foram ensaiadas à temperatura ambiente e à temperatura criogênica. Para isso, as amostras foram submersas em nitrogênio líquido por 10 minutos, a fim de fragilizar o termoplástico e assim provocar um dano no plano em que ele se encontra. Pois com a delaminação neste plano, mais fácil se torna a observação do reparo.

A resistência de cisalhamento interlaminar foi determinada de acordo com a Equação 3, indicada na norma ASTM D2344:

$$\tau = \frac{3.P_R}{4.b.h} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde,

τ = resistência ao cisalhamento interlaminar aparente (MPa);

P_R = carga máxima no momento da primeira falha (N);

b = largura da amostra (mm);

h = espessura da amostra (mm).

4.6 Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica simples e rápida utilizada para observar a presença de grupos funcionais em uma amostra. Esta técnica se baseia na interação de átomos ou moléculas com a radiação eletromagnética (SOLOMONS; FRUHLE, 2001).

Quando o feixe da radiação infravermelha interage com a amostra, ele causa um aumento da amplitude de vibrações das ligações covalentes entre os átomos e grupos de átomos dos compostos orgânicos. Uma vez que os grupos funcionais das moléculas orgânicas são ligados por arranjos específicos, a absorção da energia infravermelha por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de ligações e de átomos presentes nos grupos funcionais daquela molécula. Essas vibrações são quantizadas a partir da comparação entre a radiação que é transmitida pela amostra e um feixe de referência, e são registradas na forma de um gráfico, mostrando a absorvância versus a frequência ou o comprimento de onda (SOLOMONS; FRUHLE, 2001).

O objetivo desta análise neste trabalho foi averiguar os grupos funcionais existentes nas amostras com e sem o agente de reparo para avaliar possíveis interações do E-MA-GMA com o compósito epóxi-fibra de vidro.

As análises foram realizadas em espectrômetro Shimadzu IRTracer – 100 Spectrometer, com 32 varreduras, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em diversas áreas, tais como engenharia, metalurgia, biologia, odontologia, farmácia, química, física, medicina e geologia (DEDAVID et al. 2007).

A principal razão do uso desta técnica é a capacidade em fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes, e alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 1 nanômetro podem ser alcançados por microscópios eletrônicos de varredura (NAGATANI et al. 1987).

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido (DEDAVID et al. 2007).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido através de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Os sinais mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID et al. 2007).

As análises microscópicas foram realizadas com o objetivo de observar as delaminações nos corpos-de-prova após o ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, e logo após o reparo destas, afim de observar se houve reparo no local das delaminações, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura de mesa Hitachi TM-3000.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Dinâmico Mecânica

Inicialmente, foi realizada a análise de DMA em amostra de compósito fibra de vidro-epóxi puro. A Figura 18 mostra o resultado dessa primeira análise. O fabricante estima uma T_g de 120°C, determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para o pré-impregnado, e, a T_g observada com base no onset de E' foi 111,87°C, um pouco abaixo da temperatura esperada.

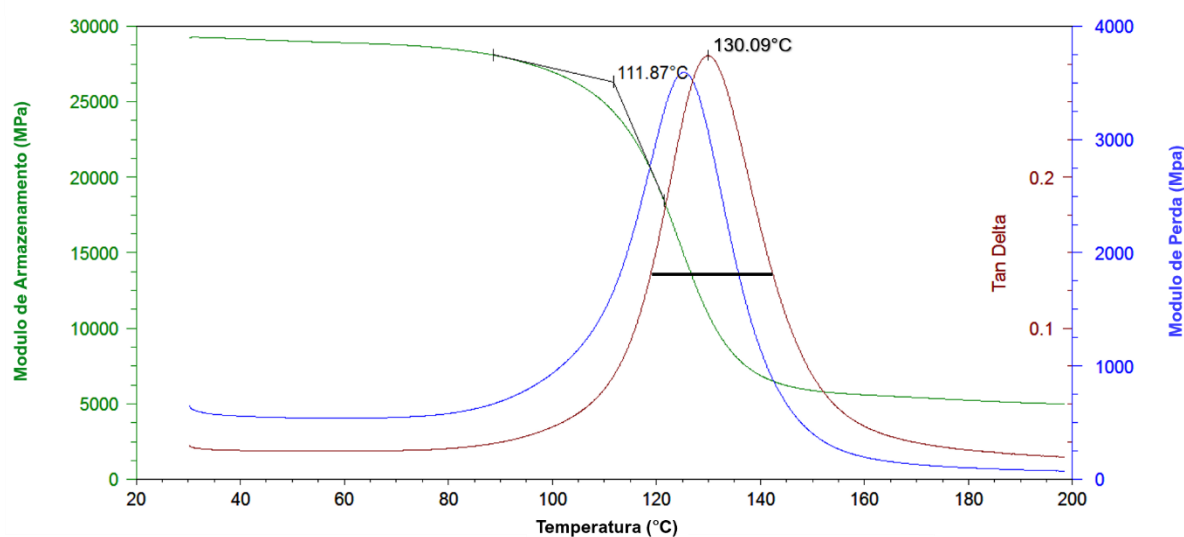


Figura 18 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro.

Quanto à análise de DMA para a amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% de E-MA-GMA, o resultado está mostrado na Figura 19. A T_g não apresentou mudança significativa com a adição do termoplástico no compósito, como esperado. Visto que materiais diferentes apresentam diferentes temperaturas de transição vítrea, apresentando picos separados. No entanto, uma vez que o ensaio foi realizado entre 20°C e 200°C, o pico referente ao E-MA-GMA não pode ser observado, em razão de que a sua T_g se encontra abaixo dessa faixa de temperatura.

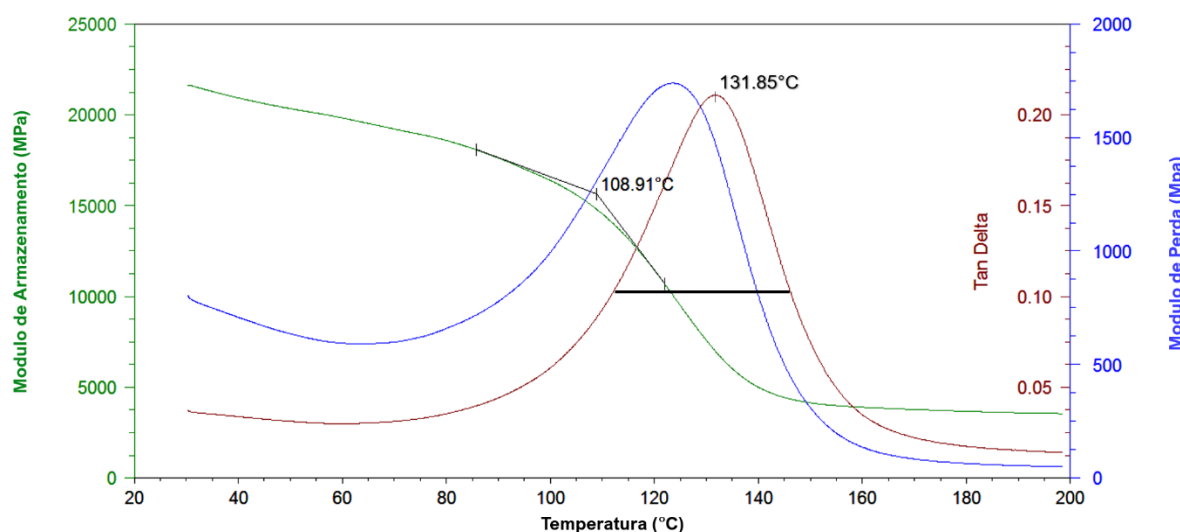


Figura 19 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro com adição de 5% de E-MA-GMA.

A fim de avaliar se a Tg do material poderia ainda ser aumentada, foi realizada uma pós-cura a 150°C por 20 minutos em outras amostras do compósito puro. A Figura 20 mostra o resultado da análise de DMA realizada na amostra pós-curada. A Tg do material aumentou com o ciclo de pós-cura, indicando aumento na densidade de ligações cruzadas da resina.

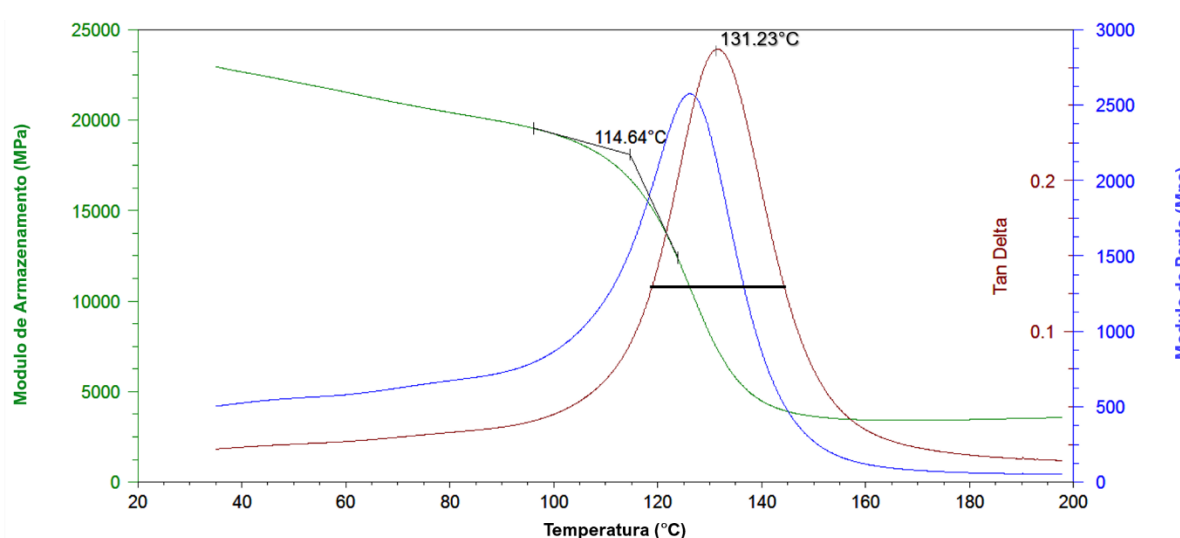


Figura 20 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro após pós-cura.

Com o objetivo de avaliar a Tg da amostra com um novo ciclo de pós-cura, foi realizada uma nova pós-cura a 150°C durante 40 minutos em outra amostra de compósito puro. A Figura 21 mostra o resultado da análise de DMA realizada na outra

amostra pós-curada. Entretanto, o material pós-curado apresentou Tg bem abaixo da esperada, indicando possivelmente degradação da resina.

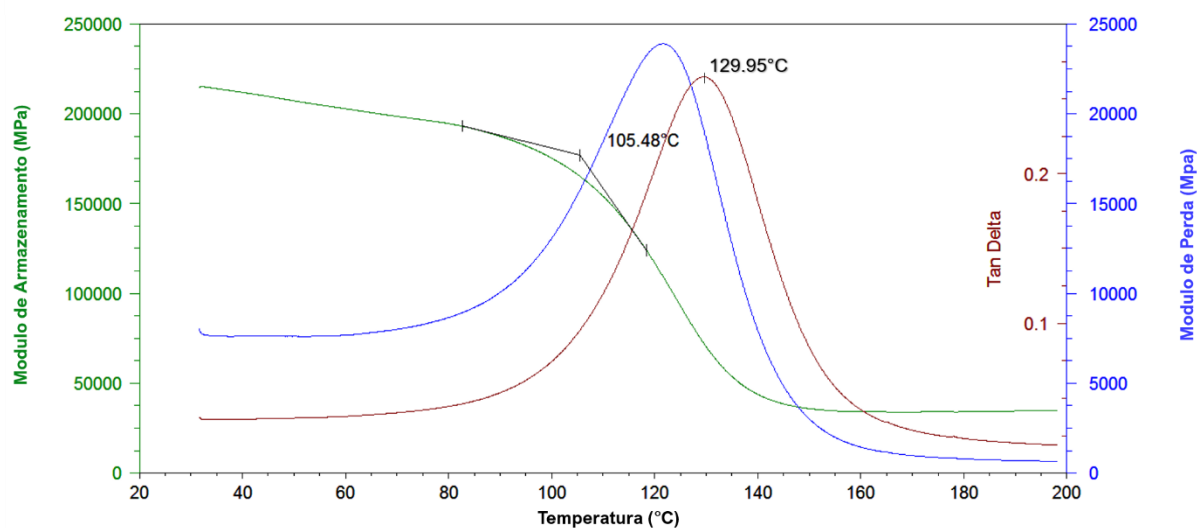


Figura 21 – Resultado de DMA para amostra compósito fibra de vidro-epóxi puro após pós-cura.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores de Tg obtidos nas análises de DMA para as amostras puras, com adição de E-MA-GMA e para as amostras pós-curadas. Com base nesses valores, observa-se que a adição do termoplástico não modificou significativamente a Tg do material. Mas que a pós-cura de duração de 20 minutos foi eficiente no aumento da densidade de ligações cruzadas da amostra, visto que a Tg aumentou para aproximadamente 115°C. A pós-cura de duração de 40 minutos, por sua vez, não foi tão eficiente quanto o esperado. Houve uma redução no valor da Tg, indicando um possível início de degradação da amostra.

Portanto, todas as amostras ensaiadas foram curadas conforme descrito no item 4.3.1 e todas as amostras foram pós-curadas a 150°C por 20 minutos para os ensaios seguintes.

Tabela 5 – Resultados de Tg para amostras ensaiadas em análises de DMA.

Amostra	Tg (°C)
Pura	111,87
5% E-MA-GMA	108,91
Pura – Pós-curada (150°C – 20 minutos)	114,64
Pura – Pós-curada (150°C – 40 minutos)	105,48

A partir das curvas de E' observa-se também uma alteração da inclinação no patamar vítreo, antes da queda. No qual está mais inclinado nas curvas do compósito com adição de termoplástico, Figura 19, e do compósito puro que foi pós-curado, Figura 20, que do compósito puro antes da pós-cura. Neste, o patamar vítreo está quase reto, Figura 18. Essa alteração de inclinação, relacionada a uma maior movimentação das cadeias, indica que tanto a adição de termoplástico, quanto a pós-cura tornaram o compósito menos rígido.

A T_g também pode ser determinada a partir da curva de $\tan \delta$. Neste caso, a T_g corresponde a temperatura em que o valor de $\tan \delta$ é máximo. Nas curvas de $\tan \delta$ do compósito puro e do compósito com adição de E-MA-GMA, representadas nas Figuras 18 e 19 respectivamente, observa-se um aumento da T_g não significativo da amostra de compósito com adição do termoplástico em relação à T_g da amostra do compósito puro, uma diferença inferior a 2°C . Quanto as curvas de $\tan \delta$ das amostras submetidas à pós-cura, Figuras 20 e 21, é observado que a T_g também se manteve na média de 130°C , não sofrendo alterações significativas após o aquecimento.

Entretanto, há uma diferença na largura das curvas de $\tan \delta$ verificada na meia altura dos picos, que pode ser observada ao comparar as respectivas curvas nas Figuras 18, 19 e 20. Para o compósito puro, a curva está mais estreita do que a do compósito com E-MA-GMA, indicando que os compósitos apresentam processos de relaxação distintos devido a presença do termoplástico. E, na Figura 20, observa-se que a largura da curva de $\tan \delta$ do compósito puro após o aquecimento da pós-cura não foi modificada.

A largura do pico de $\tan \delta$ pode ser relacionada à cooperatividade das cadeias, a qual está associada às relaxações moleculares do compósito (IDICULA et al. 2005; ORNAGHI et al. 2010). Quanto maior a cooperação molecular, mais tempo as cadeias levam para relaxar, ocorrendo, geralmente, em faixas de temperaturas mais amplas. De acordo com a Figura 18 e a Figura 19, a relaxação do compósito com E-MA-GMA precisou de uma faixa mais ampla de temperatura para que a relaxação ocorresse, indicando, dessa forma, maior cooperação molecular em relação ao compósito puro. Isso sugere uma forte adesão entre as partículas de termoplástico e a matriz epóxi devido reações químicas interfaciais.

5.2. Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

As amostras de compósito fibra de vidro-epóxi puro (sem adição de termoplástico) e as amostras de compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% em massa do E-MA-GMA foram primeiramente ensaiadas conforme as indicações da norma ASTM D2344. Segundo a norma, a carga aplicada sobre o corpo de prova deve ser mantida até que ocorra uma queda de 30% da força máxima, ou que o corpo de prova rompa em duas partes, ou ainda, até que a deflexão exceda a espessura nominal do corpo de prova. A Figura 22 mostra o resultado do ensaio de ILSS realizado nas amostras puras, curva em vermelho e indicada como 'PURO', e com 5% de E-MA-GMA, curva preta indicada como '5% E-MA-GMA'.

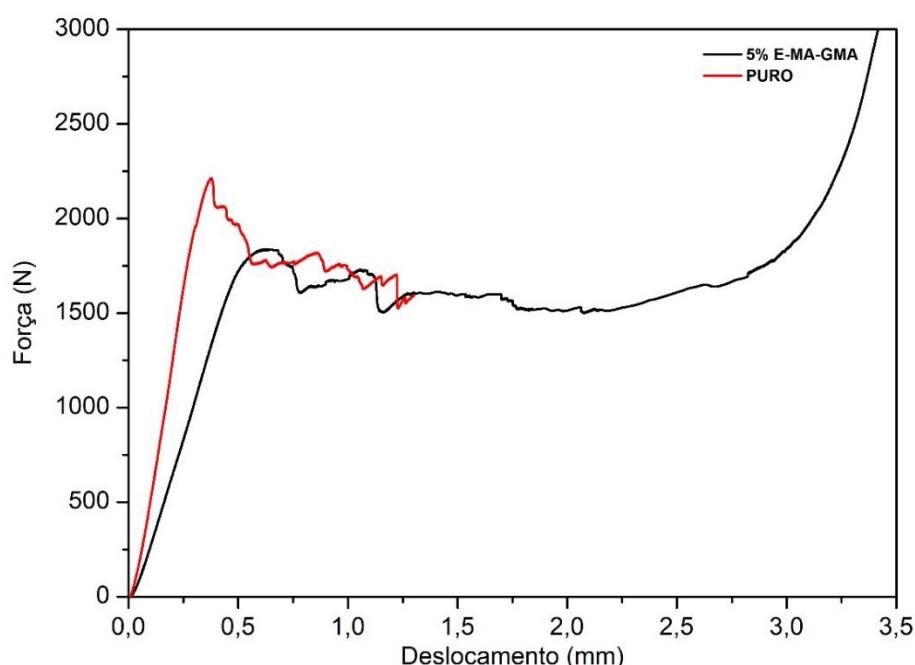


Figura 22 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi puro e com 5% de E-MA-GMA.

A Figura 22 mostra que nenhuma das condições indicadas pela norma foi atendida para o ensaio do corpo de prova com o termoplástico, uma vez que esse entrou em regime de compressão ao invés de romper, deformar mais que a dimensão de sua espessura ou apresentar queda de carga de 30% da força máxima atingida.

Assim sendo, foi determinado para os próximos ensaios que a carga seria retirada quando a força caísse em 15% de seu valor máximo.

A Figura 23 mostra o resultado do ensaio de ILSS realizado nas amostras puras (sem adição de termoplástico) antes e depois de serem submetidas ao ciclo de reparo. Em que a Figura 23a referente às amostras puras ensaiadas à temperatura ambiente, e a Figura 23b referente às amostras puras ensaiadas em temperatura criogênica. As curvas 'PURO' e 'PURO (N)' (vermelho) no gráfico correspondem aos resultados do primeiro ensaio no material, e as curvas 'PURO_R' e 'PURO (N)_R' (azul) correspondem aos resultados do ensaio de cisalhamento após o ciclo de reparo. As amostras nomeadas com '(N)' foram ensaiadas à temperatura criogênica, enquanto as outras foram ensaiadas à temperatura ambiente.

Observa-se, na Figura 23a, que houve mudanças significativas das curvas força x deslocamento dos corpos de prova originais (sem danos) e dos previamente ensaiados e submetidos ao aquecimento para reparo. Quando comparadas às amostras originais, as curvas apresentadas pelas amostras submetidas ao aquecimento apresentam menor inclinação, indicando redução da rigidez do sistema, além de apresentarem descontinuidades nas curvas em carregamento inferior. Antes o valor da força máxima era de aproximadamente 2250 N e, depois do aquecimento, foi reduzido para valores próximos a 1800 N. Valor este que representa a força aplicada quando o ensaio foi interrompido para as amostras serem reparadas, sugerindo que o ciclo de reparo não foi eficaz na recuperação de carga do sistema.

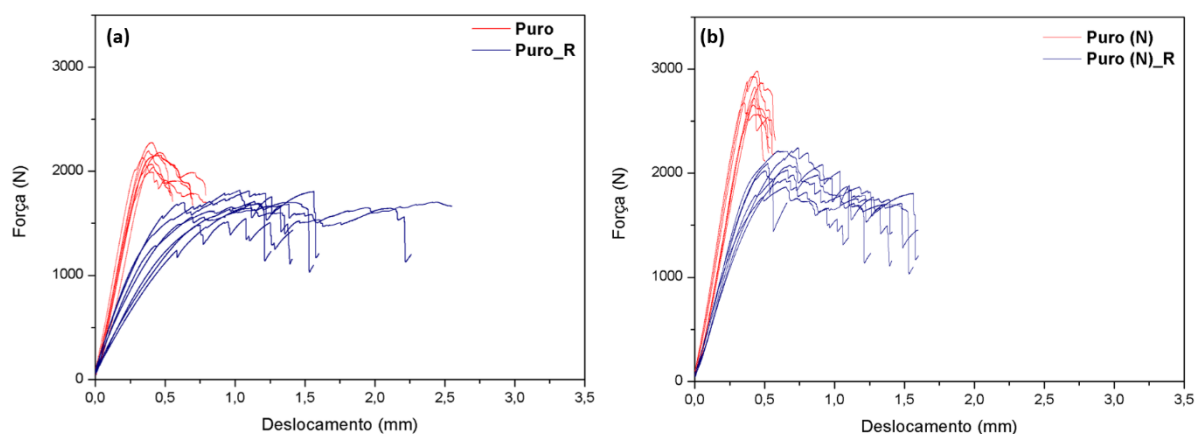


Figura 23 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi (a) ensaio realizado à temperatura ambiente (b) ensaio realizado à temperatura criogênica.

Ao comparar as curvas da Figura 23a e da Figura 23b, nota-se que o módulo de elasticidade do compósito varia pouco no intervalo de temperatura considerado,

enquanto que a força aumenta com o abaixamento da temperatura, devido ao aumento da resistência da resina epóxi.

O ensaio de ILSS realizado nas amostras com adição de 5% de E-MA-GMA no plano médio do laminado apresenta resultados similares ao realizado nas amostras puras. A Figura 24 mostra o resultado do ensaio, as curvas identificadas como 'E-MA-GMA (plano médio)' e 'E-MA-GMA (plano médio) (N)' (curvas vermelhas) representam os resultados do primeiro ensaio e 'E-MA-GMA (plano médio)_R' e 'E-MA-GMA (plano médio) (N)_R' (curvas azuis) os resultados do ensaio após o ciclo de reparo. Sendo a Figura 24a para as amostras analisadas à temperatura ambiente e a Figura 24b para as amostras analisadas a temperaturas criogênicas.

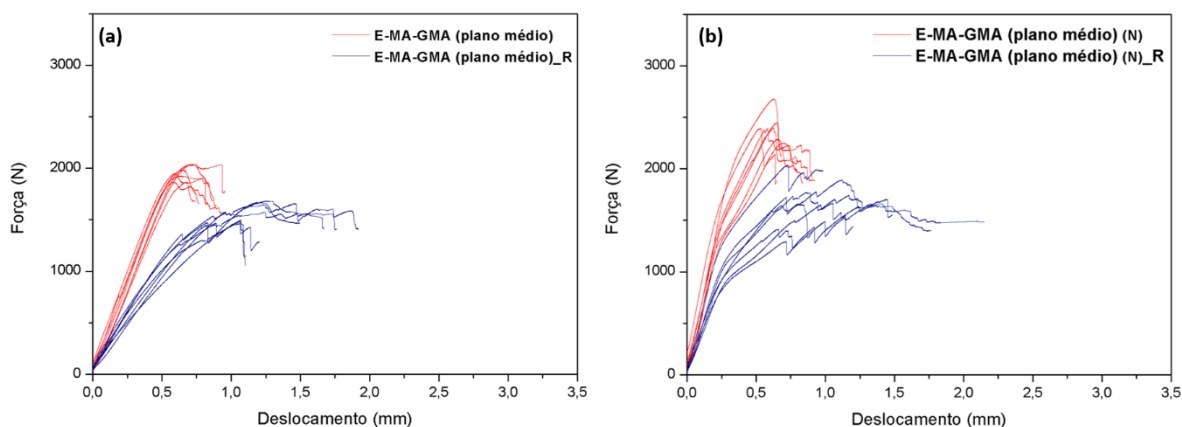


Figura 24 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% de E-MA-GMA no plano médio do laminado (a) ensaio realizado à temperatura ambiente (b) ensaio realizado à temperatura criogênica.

Assim como no ensaio de ILSS realizado nas amostras puras, as amostras com E-MA-GMA no plano médio do laminado, após o ciclo de reparo, também apresentaram redução de rigidez e descontinuidades nas curvas e carregamento inferior ao das amostras antes do aquecimento, indicando que não houve recuperação de carga máxima. Ademais, as amostras ensaiadas a temperaturas criogênicas também apresentaram um maior carregamento, como as amostras puras.

Quanto ao ensaio de ILSS realizado nas amostras com adição do termoplástico nos três planos entre as lâminas de *prepreg*, os resultados estão mostrados na Figura 25. Sendo 'E-MA-GMA (3 planos)' e 'E-MA-GMA (3 planos) (N)' (curvas vermelhas) resultados do primeiro ensaio e 'E-MA-GMA (3 planos) R' e 'E-MA-GMA (3 planos) (N)_R' (curvas azuis) resultados do ensaio após o ciclo de reparo.

No qual a Figura 25a para as amostras analisadas à temperatura ambiente e a Figura 25b para as amostras analisadas à temperaturas criogênicas.

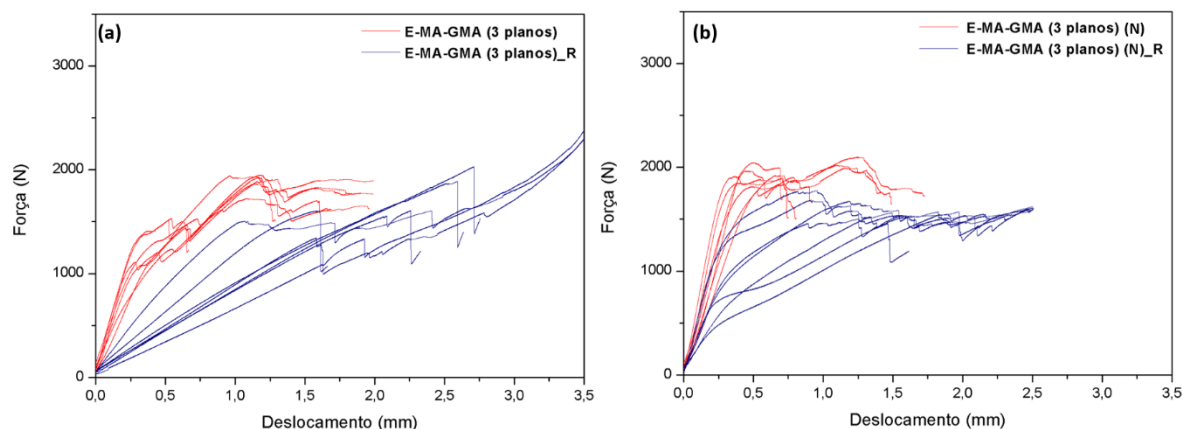


Figura 25 – Resultado de ILSS para amostras de compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% de E-MA-GMA nas três camadas entre as lâminas de *prepreg* (a) ensaio realizado à temperatura ambiente (b) ensaio realizado à temperatura criogênica.

As amostras com três camadas de E-MA-GMA apresentaram o mesmo comportamento das outras amostras no que se refere à redução da rigidez após o ciclo de reparo. Entretanto, elas não apresentaram variação de força máxima com a variação da temperatura de ensaio. Também foi observado, nas Figuras 25a e 25b, uma dispersão das curvas relacionadas às amostras ensaiadas após o ciclo de reparo. Diferente dos outros dois grupos de amostras, esses apresentam uma dispersão nas inclinações das curvas.

A Figura 26 mostra a comparação entre os ensaios de ILSS das amostras puras, das amostras com E-MA-GMA no plano médio e das amostras com E-MA-GMA nos três planos. A partir das curvas, verdes ‘E-MA-GMA (plano médio)’ correspondentes às amostras com adição do termoplástico no plano médio do laminado, azuis ‘E-MA-GMA (3 planos)’ correspondentes às amostras com E-MA-GMA nos três planos, e vermelhas ‘PURO’ correspondentes às amostras puras, observa-se que a adição do termoplástico reduziu a carga máxima suportada, indicando menor resistência do grupo de amostras de compósito com adição de E-MA-GMA nos três planos. E nota-se, principalmente, que as amostras com termoplásticos apresentam menor rigidez.

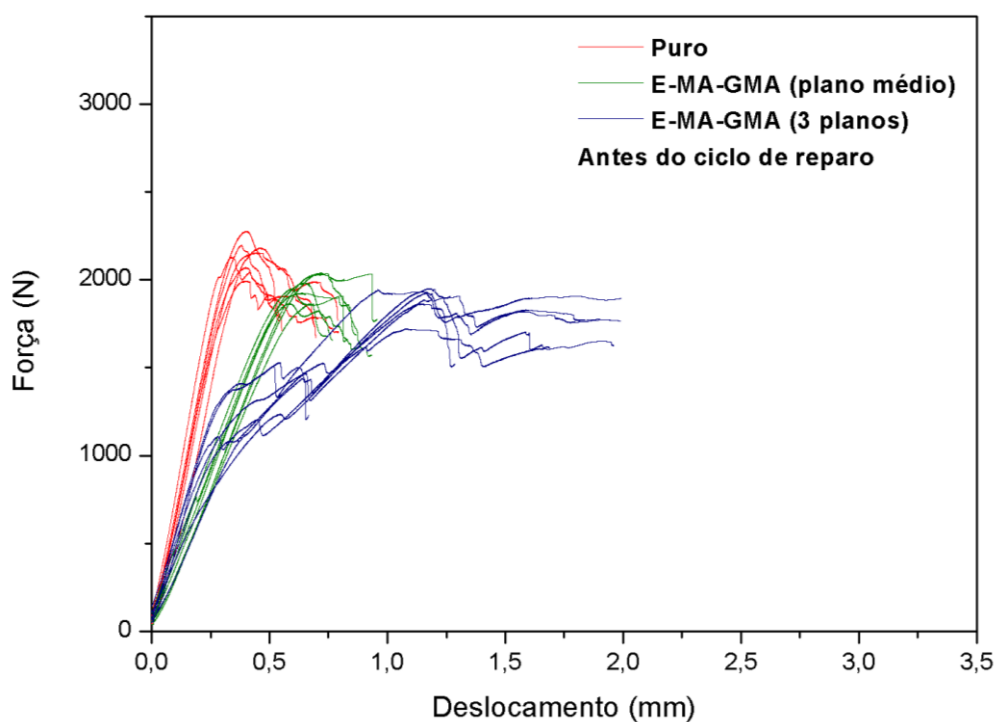


Figura 26 – Resultado do ensaio de ILSS para amostras puras e com E-MA-GMA antes do reparo.

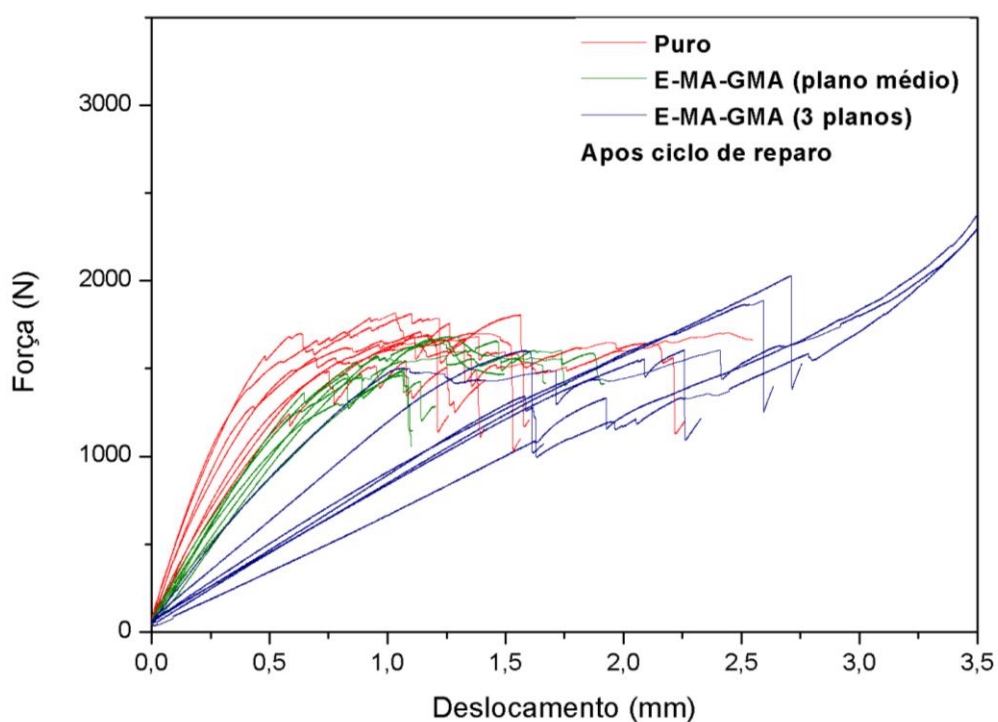


Figura 27 – Resultado do ensaio de ILSS para amostras puras e com E-MA-GMA antes do reparo.

A Figura 27 apresenta as curvas obtidas no ensaio de ILSS realizado nas amostras puras e com termoplástico após o ciclo de reparo. Observa-se neste gráfico que não há uma grande diferença entre os valores máximos de força obtidos pelos

três grupos de amostras. Os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar, obtidas através da equação 3, estão apresentados na Tabela 6 e podem ser melhor observados na Figura 28, na forma de gráfico. A partir destes resultados pode-se inferir que os três grupos de amostras consideradas neste estudo não apresentaram recuperação de resistência após o ciclo de reparo.

Tabela 6 – Força máxima e resistência ao cisalhamento das amostras antes e após o ensaio de ILSS.

	Amostras	Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)	Desvio Padrão
ANTES DO CICLO DE REPARO	PURO	50,26	2,1
	PURO N	65,8	2,9
	E-MA-GMA (plano médio)	45,7	1,7
	E-MA-GMA N (plano médio)	56,4	3,2
	E-MA-GMA (3 planos)	42,9	3,6
	E-MA-GMA N (3 planos)	46,4	2,1
APÓS CICLO DE REPARO	PURO	41,3	3,9
	PURO N	48,3	3,2
	E-MA-GMA (plano médio)	36,9	2,2
	E-MA-GMA N (plano médio)	41,5	3,4
	E-MA-GMA (3 planos)	36,6	3,6
	E-MA-GMA N (3 planos)	37,4	2,5

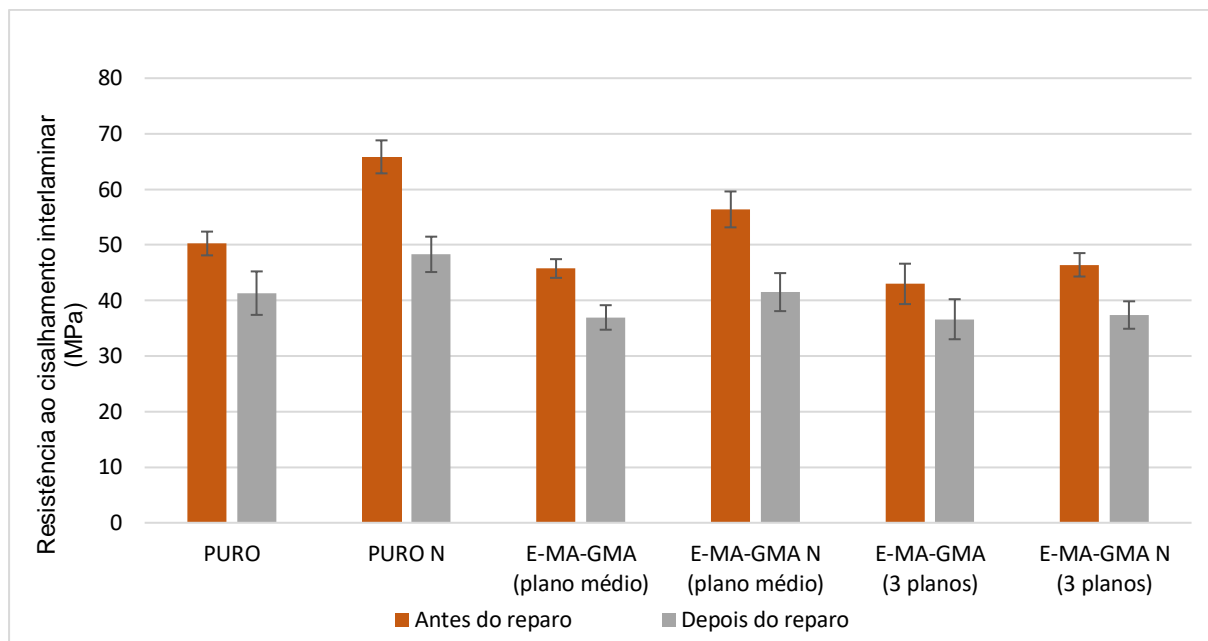


Figura 28 – Resistência ao cisalhamento interlaminar das amostras antes e depois do ciclo de reparo.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 29 mostra a imagem de MEV realizado na amostra de compósito fibra de vidro-epóxi original, sem adição de termoplástico, antes de ser submetida ao ensaio de cisalhamento interlaminar. Nessa amostra, são observadas regiões com vazios entre as lâminas 1 e 2 de *prepreg*, e no plano médio (entre as lâminas 2 e 3), onde foi adicionado o E-MA-GMA.

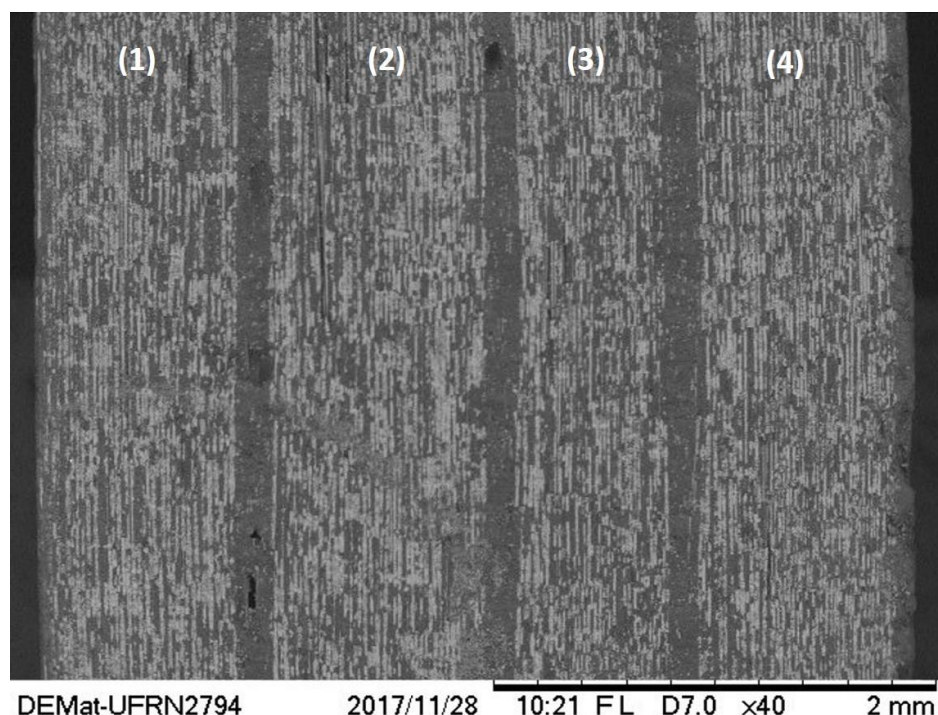


Figura 29 – Imagem de MEV para amostra do compósito fibra de vidro-epóxi sem termoplástico.

A Figura 30 mostra a imagem de MEV da mesma região da mesma amostra apresentada na Figura 29, após ela ter sido submetida ao ensaio de ILSS. Observa-se então, que o ensaio de cisalhamento além de provocar a delaminação esperada no plano médio do corpo de prova, também apresentou delaminações entre as lâminas 1 e 2 de *prepreg* e entre as lâminas 3 e 4.

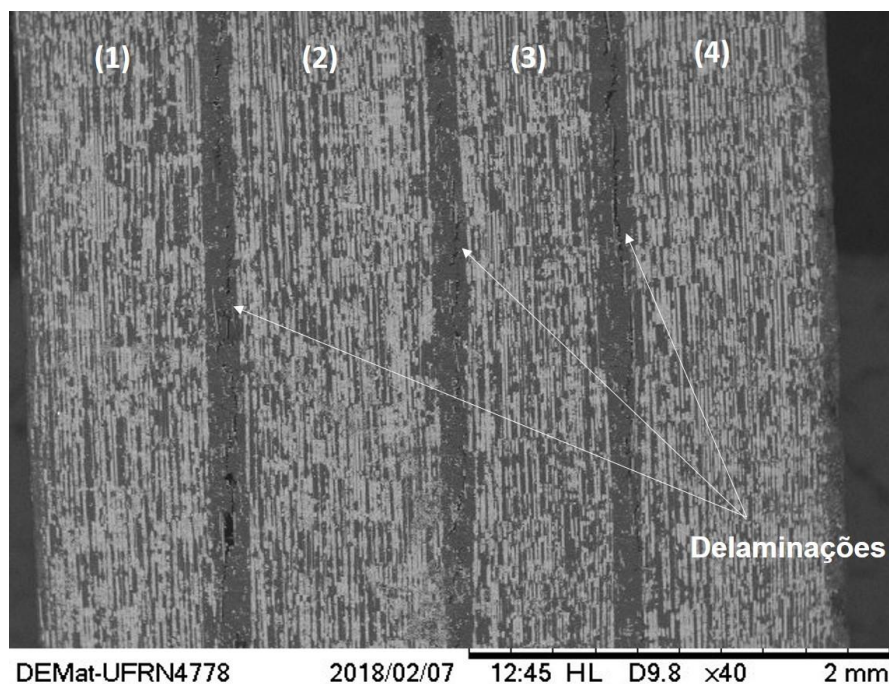


Figura 30 – Imagem de MEV para amostra do compósito fibra de vidro-epóxi sem termoplástico após o ensaio de ILSS.

A imagem de MEV desse mesmo corpo de prova após ter sido aquecido a 150°C por 30 minutos para ser reparado está apresentada na Figura 31. É possível observar que as delaminações apresentadas na Figura 30 permaneceram. Entretanto, aparentemente, elas diminuíram.

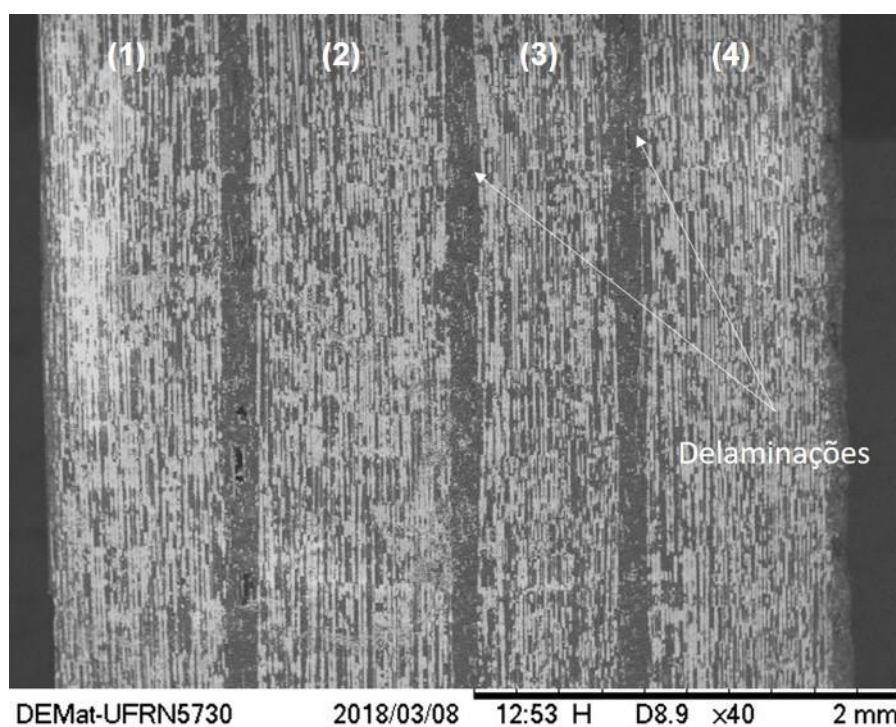


Figura 31 - Imagem de MEV para amostra do compósito fibra de vidro-epóxi sem termoplástico após o reparo.

A Figura 32 mostra a imagem de MEV realizado na amostra de compósito fibra de vidro-epóxi com adição de 5% de E-MA-GMA no plano médio do laminado, antes de ter sido submetida ao ensaio de ILSS. Assim como as amostras puras, as amostras com termoplástico também apresentaram defeitos de processamento, na forma de vazios entre as lâminas de *prepreg*.

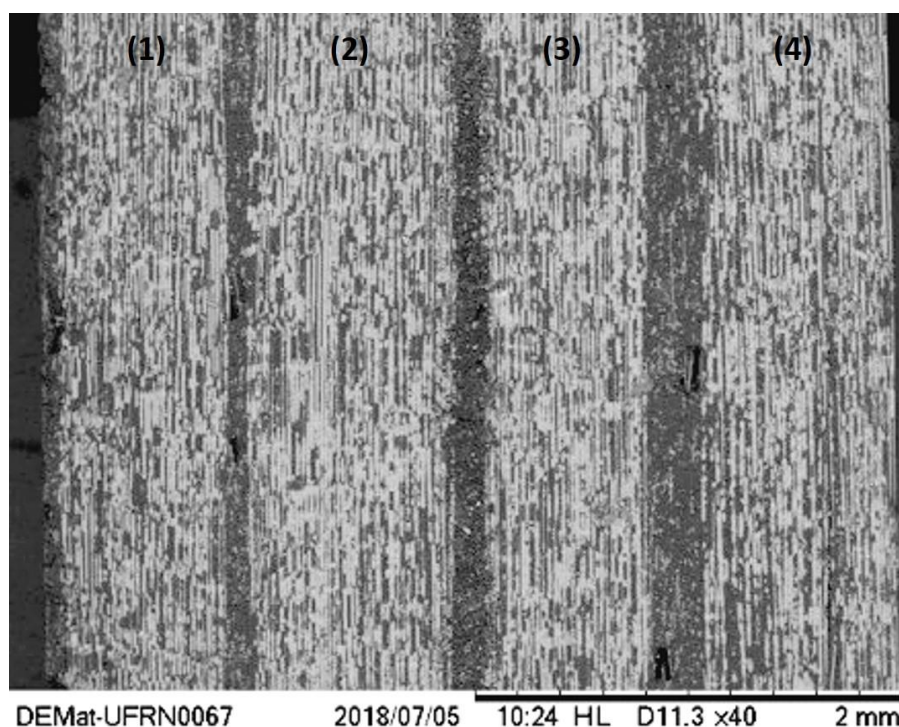


Figura 32 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA no plano médio antes do ILSS.

Após o ensaio de ILSS, o corpo de prova apresentou delaminações entre as lâminas de *prepreg* 1-2 e 3-4, como indicado na Figura 33. A Figura 34 mostra a imagem da mesma amostra da Figura 33 após a etapa de reparo. Aparentemente, a amostra obteve uma pequena redução das delaminações após o aquecimento.

As amostras com adição de termoplástico não apresentaram delaminação no plano médio, mesmo com a presença de vazios, que tendem a favorecer a nucleação de trincas. Na Figura 35 é possível observar a presença de vazios tanto no plano médio, quanto nos planos entres as lâminas de *prepreg*. Na Figura 36, nota-se que a camada de E-MA-GMA apresentou forte adesão ao compósito, impedindo o surgimento de delaminações no plano preferencial de fratura do laminado mesmo com

a presença de defeitos, uma vez que só ocorreram delaminações entre as lâminas de *prepreg* 1-2 e 3-4.

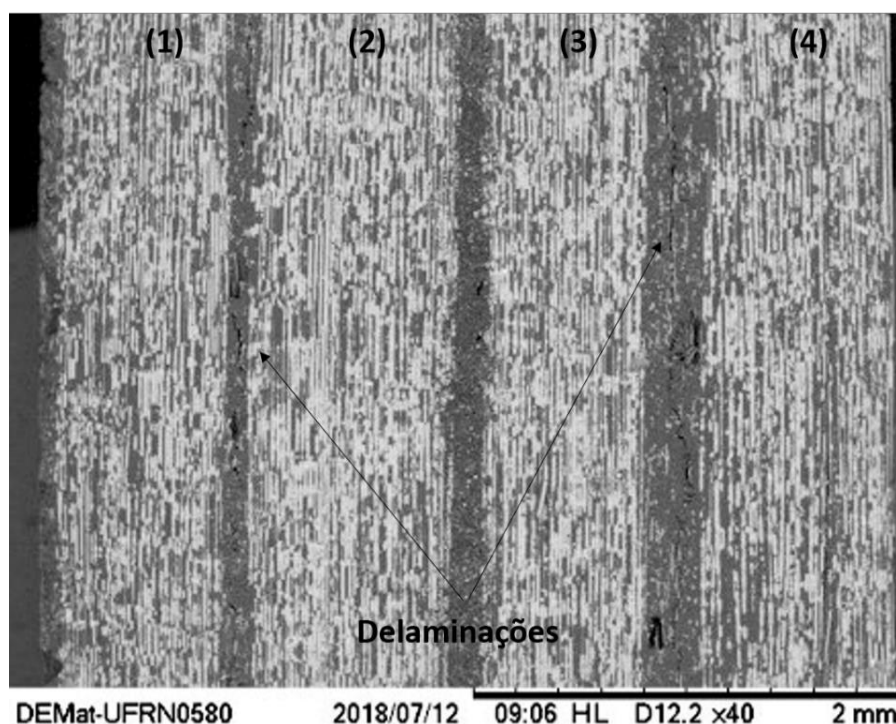


Figura 33 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA no plano médio depois do ILSS.

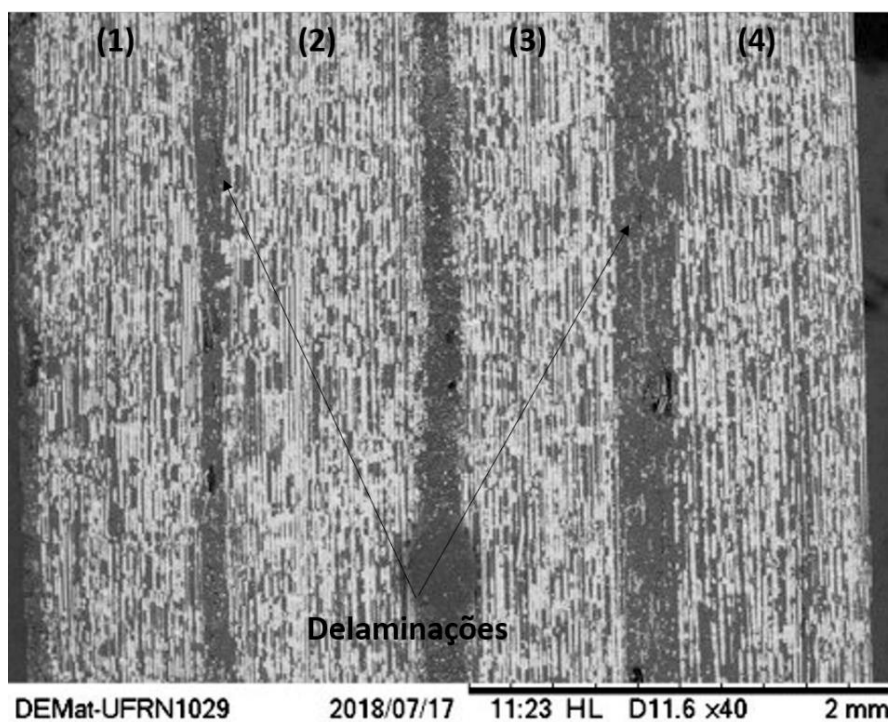


Figura 34 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA no plano médio depois do reparo.

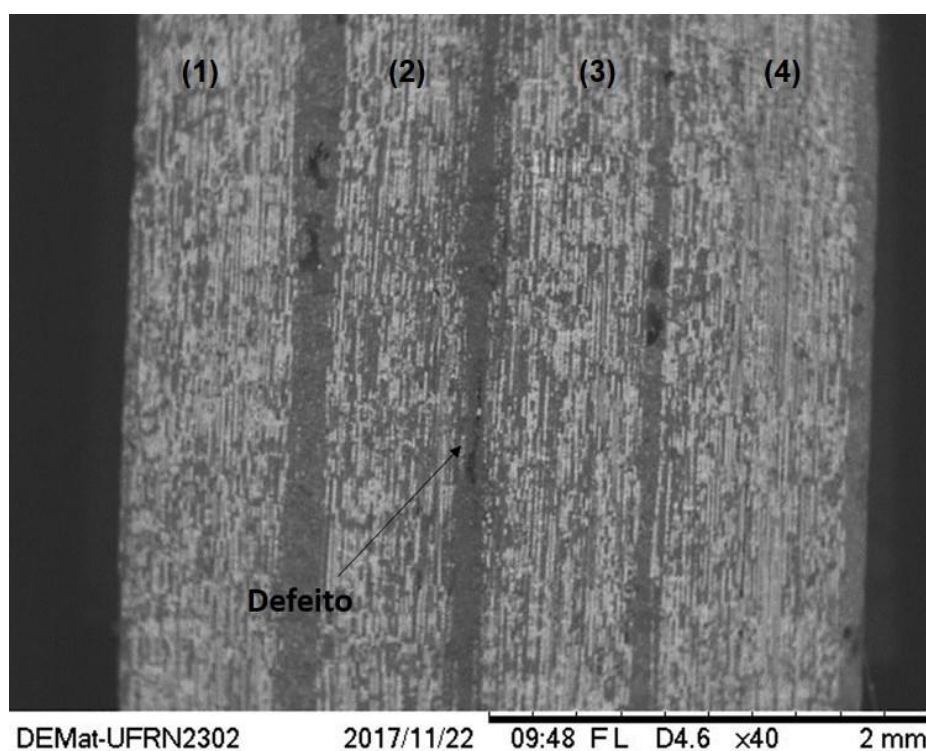


Figura 35 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA antes do ILSS.

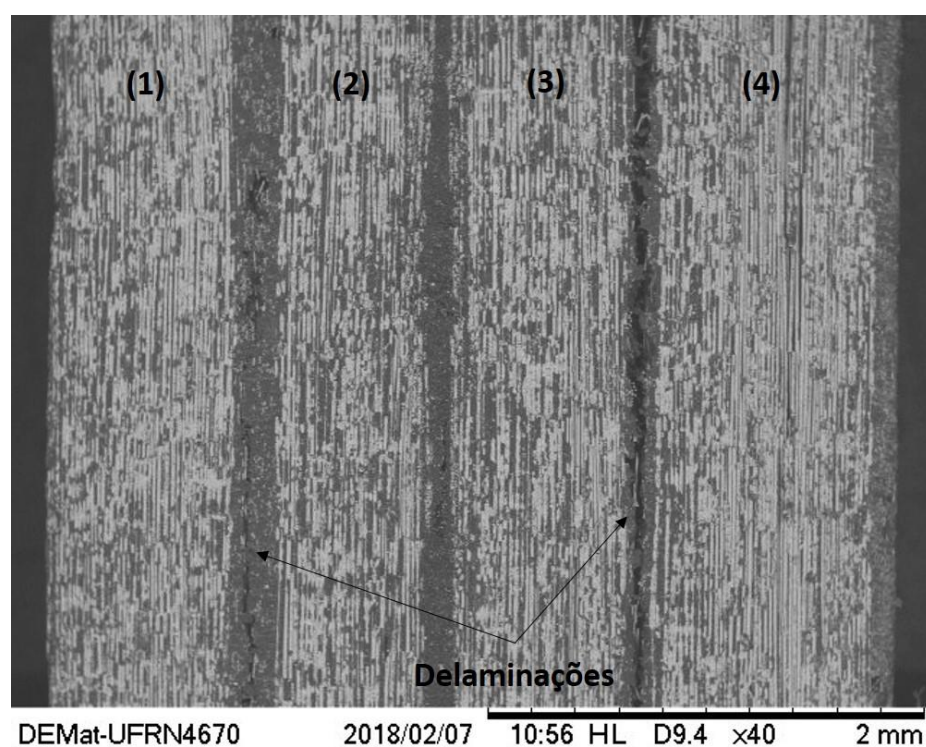


Figura 36 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA depois do ILSS.

A partir das imagens de MEV das amostras com E-MA-GMA também se nota que houve alguma modificação da camada de termoplástico. A Figura 37a e a Figura 37b são da mesma região de uma mesma amostra, depois do ensaio de ILSS e depois do reparo, respectivamente. Na Figura 37b observa-se que houve a formação de vazios na camada do termoplástico durante o aquecimento, o que sugere que o termoplástico sofreu alguma modificação durante essa etapa.

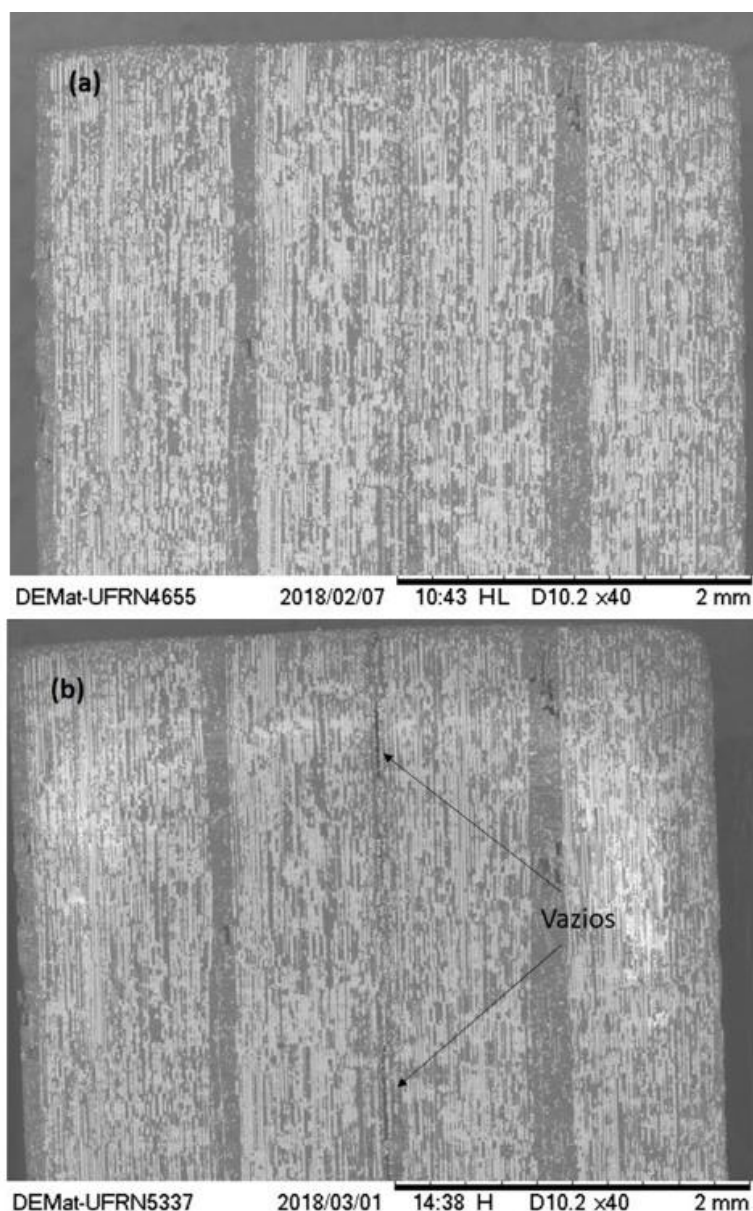


Figura 37 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA (a) depois do ILSS (b) depois do reparo.

As imagens mostradas na Figura 38 são da mesma região de uma mesma amostra, obtidas depois do ensaio de ILSS e depois do reparo. Na região indicada na

Figura 38b, se observa que após o reparo, a camada de E-MA-GMA apresenta regiões mais largas que as indicadas na marcação da Figura 38a. Além disso, há a formação de um vazio com pouca profundidade. Essas informações sugerem que o termoplástico pode ter apresentado fluidez durante o aquecimento no ciclo de reparo. Entretanto, não houve reparo nas amostras analisadas, uma vez que o ensaio de ILSS não provocou delaminações no plano médio do compósito, onde o E-MA-GMA foi inserido.

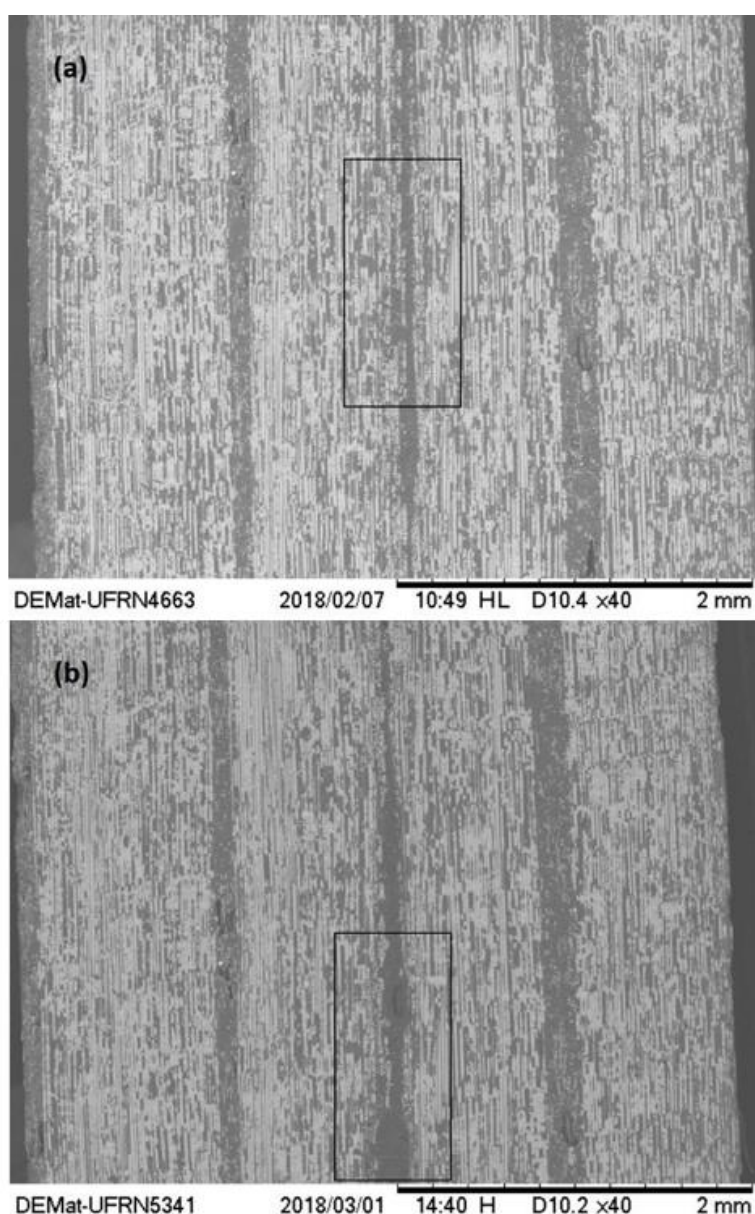


Figura 38 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 5% de E-MA-GMA (a) depois do ILSS (b) depois do reparo.

As amostras com adição de termoplástico nas três camadas entre as lâminas de *prepreg* do laminado estão apresentadas pelas imagens de MEV da Figura 39, da Figura 40 e da Figura 41. Na Figura 39, da amostra antes de ser submetida ao ensaio mecânico, observa-se a presença de alguns defeitos em duas camadas onde o termoplástico foi adicionado.

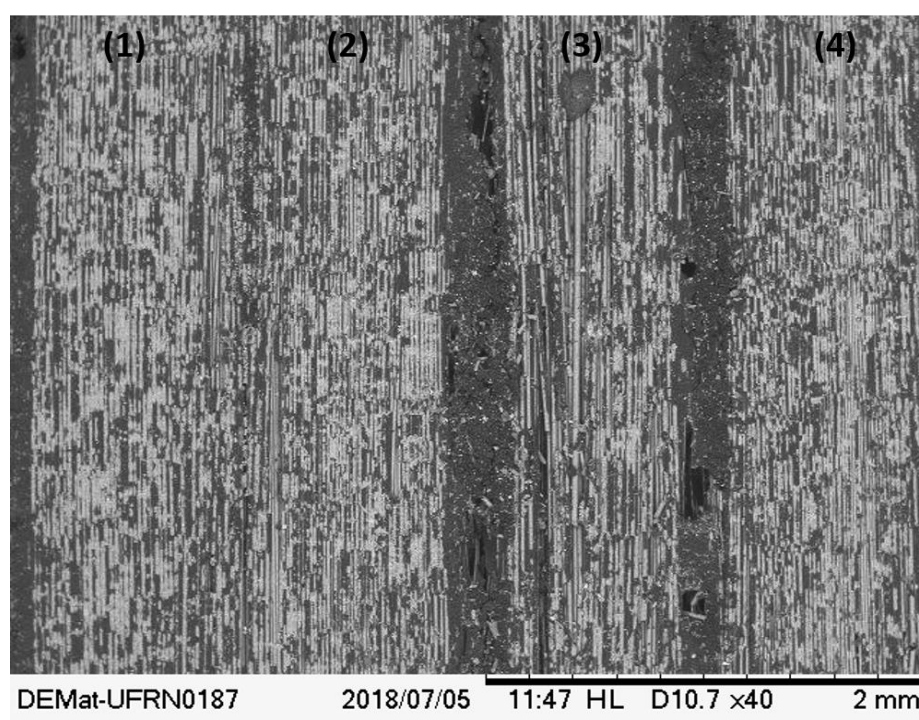


Figura 39 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA antes do ILSS.

Na Figura 40 nota-se que, após o ensaio de ILSS, houve delaminação no plano médio do laminado. Após essa mesma amostra ter sido submetida ao ciclo de reparo à 150°C, a delaminação aparentemente foi reparada, como mostrado na Figura 41. Ao compará-la com a Figura 39, observa-se que uma semelhança quanto aos defeitos presentes no plano médio. Sugerindo que o E-MA-GMA, durante o ciclo de reparo, restaurou o dano causado pelo ILSS.

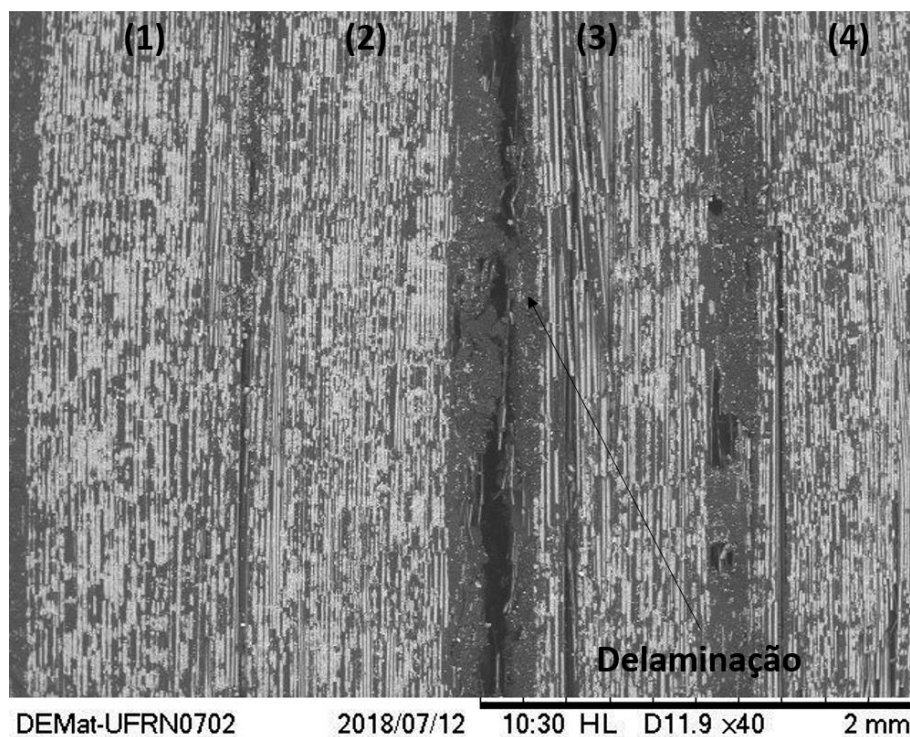


Figura 40 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA após ILSS.

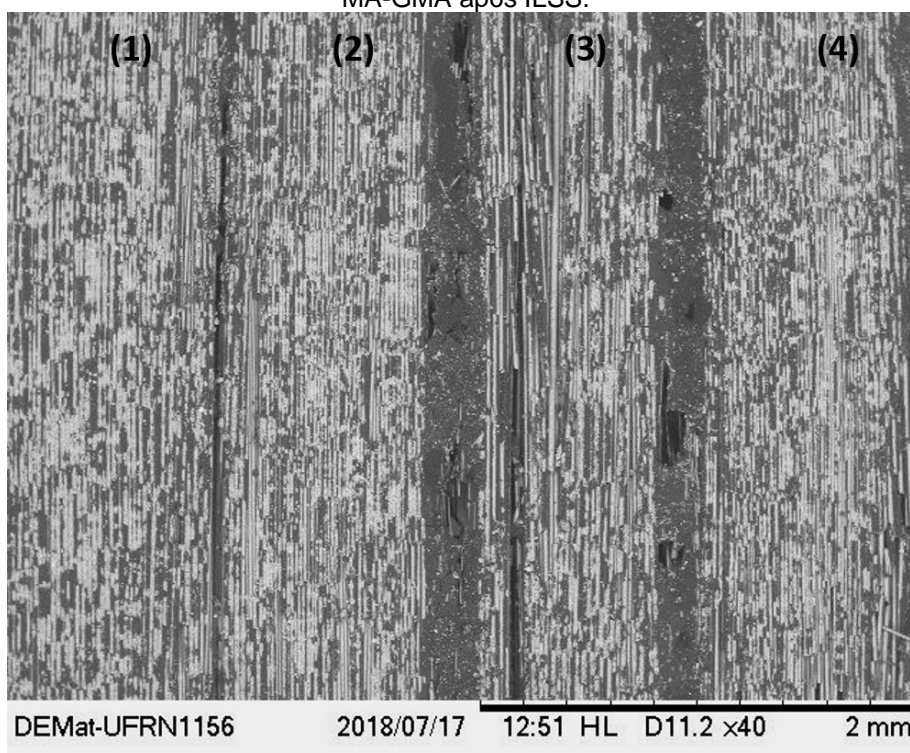


Figura 41 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA após o ciclo de reparo.

Pingkarawat et al. (2013) mostrou que a eficiência de reparo do sistema estudado por ele foi resultado da deformação plástica do termoplástico (EGMA), que se transforma em finos ligamentos unindo as superfícies delaminadas, como mostrado na Figura 5a. Uma vez que esses ligamentos são capazes de transferir a tensão aplicada através da trinca, aumentando a resistência interlaminar do sistema.

Observa-se que o E-MA-GMA adicionado ao compósito neste trabalho também apresentou a formação de ligamentos unindo as superfícies delaminadas (Figura 43).

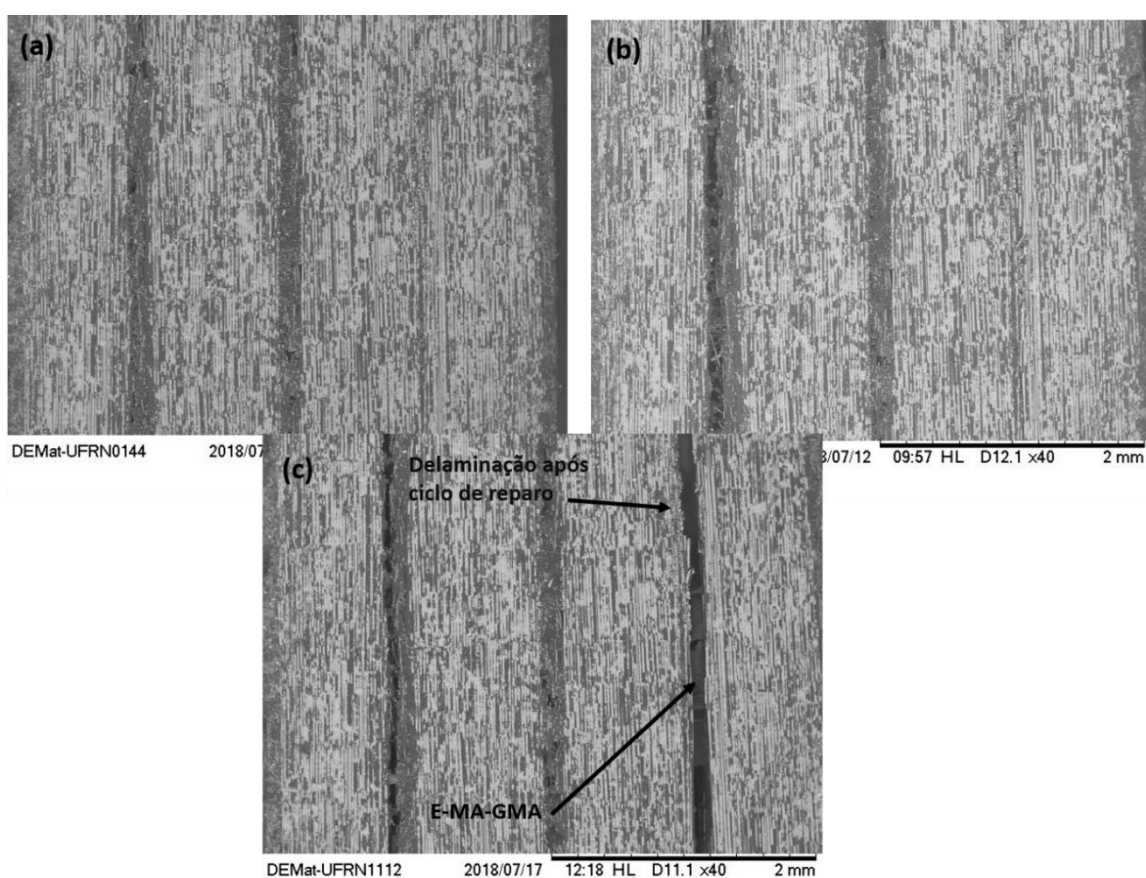


Figura 42 – Imagem de MEV da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA (a) antes do ILSS (b) após o ILSS e (c) após o ciclo de reparo.

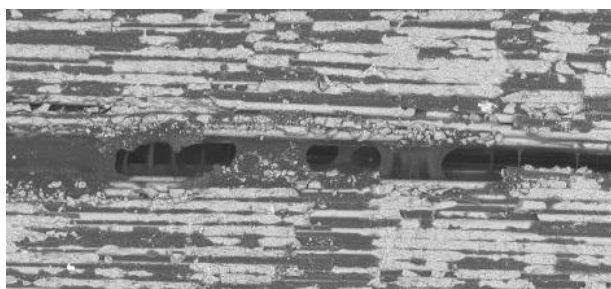


Figura 43 – Filamentos de E-MA-GMA unindo superfícies delaminadas.

Através das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG) é possível observar a camada de termoplástico bem definida no compósito, como mostrado na Figura 44a, bem como os ligamentos de E-MA-GMA unindo as duas superfícies da delaminação na interface compósito-termoplástico, mostrado na Figura 44b. Tais ligamentos podem ser um indicativo de que o E-MA-GMA pode ser utilizado como agente de reparo, uma vez que Pingkarawat et al. (2013) associou o reparo do seu material à formação de ligamentos do termoplástico estudado por ele.

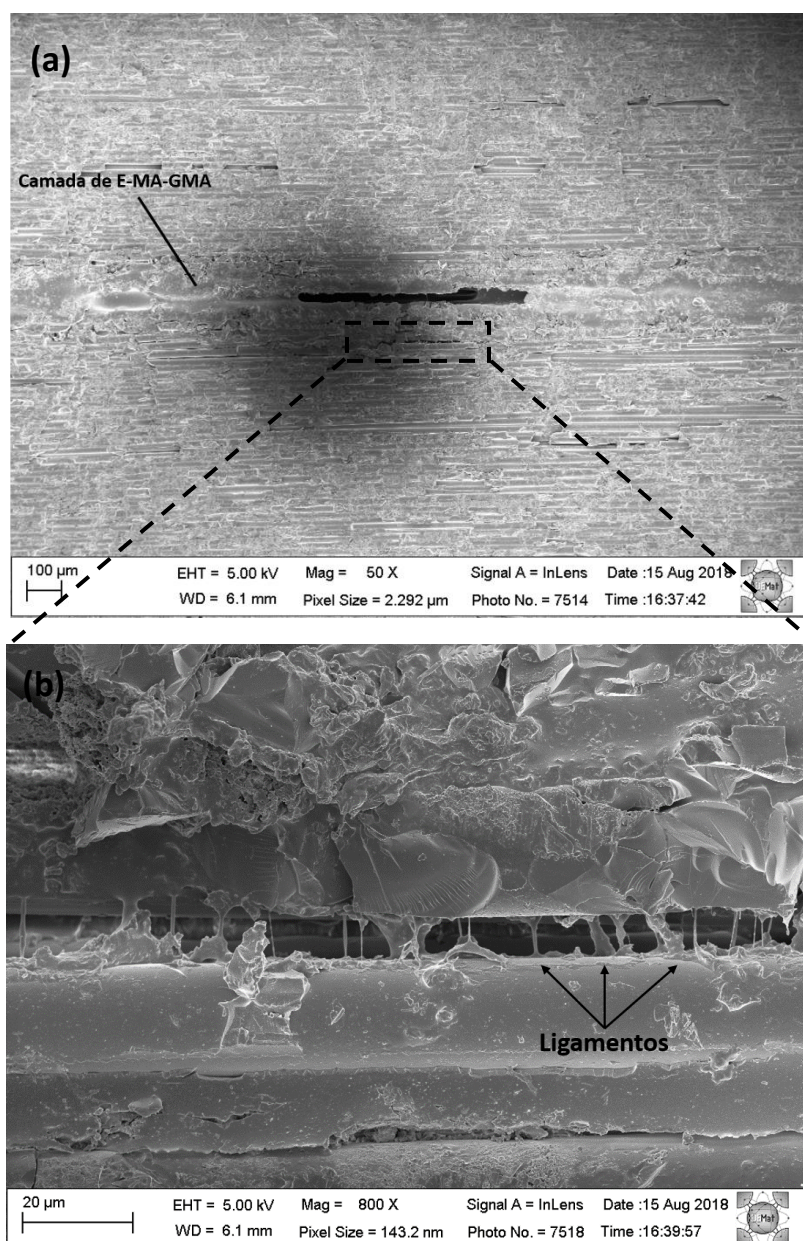


Figura 44 – Imagem de FEG da amostra do compósito fibra de vidro-epóxi com 3 camadas de E-MA-GMA após o ciclo de reparo (a) camada de E-MA-GMA (b) ligamento de E-MA-GMA unindo as superfícies da delaminação na interface compósito-termoplástico.

5.4. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Análises de FTIR foram realizadas no termoplástico E-MA-GMA puro, no compósito fibra de vidro e no compósito fibra de vidro com adição de 5% de E-MA-GMA. A Figura 45 mostra o espectro obtido na análise do E-MA-GMA puro.

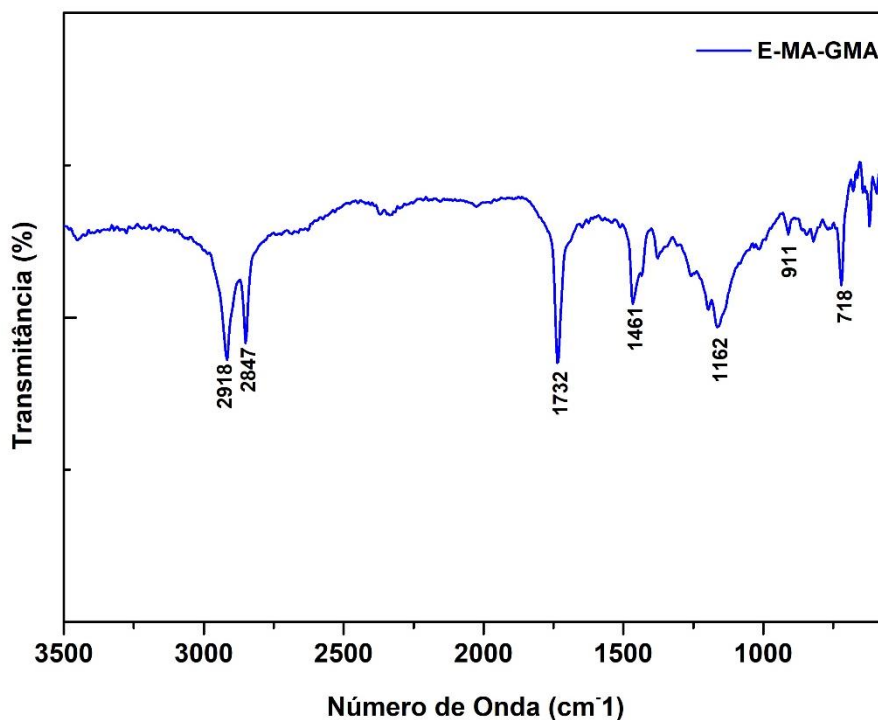


Figura 45 – Espectro de FTIR em pó de E-MA-GMA.

As bandas de absorção em 718 cm^{-1} e entre 2850 e 2921 cm^{-1} estão associados aos alcanos, enquanto as bandas em 1732 cm^{-1} e 1159 cm^{-1} representam, respectivamente, éster e éter. Anéis epoxídicos, por sua vez, são identificados na banda 911 cm^{-1} . Resultados semelhantes foram obtidos por CHOLAKE et al. (2014) e MEURE et al. (2010), conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Picos correspondentes ao espectro de FTIR da amostra E-MA-GMA puro (CHOLAKE et al., 2014; MEURE et al., 2010).

Ligação	Comprimento de Onda (cm^{-1})
(C-O) Anel epoxídico	910
(C-O) Éter	1159
(-C=O) Éster	1730
(C-H) Alcano	720, 2850 - 2921

A Figura 46 mostra os resultados obtidos nas análises de FTIR das amostras de compósito puro e de compósito com adição de E-MA-GMA. As bandas de absorção entre 2850 e 2921 cm^{-1} correspondente a alcanos também aparecem nas amostras de compósito com e sem E-MA-GMA. Outras bandas características da resina epóxi também aparecem nos espectros da Figura 46: a banda em 1245 cm^{-1} , que segundo Meure et al (2010) bandas entre 1230 e 1250 cm^{-1} correspondem à ligação carbono-hidrogênio ou éter aromático; e a banda em 1516 cm^{-1} corresponde à amina, uma vez que bandas entre 1500 e 1580 cm^{-1} , segundo Meure et al (2010), podem ser associados à amina.

O fabricante do *prepreg* utilizado não fornece informações sobre a resina utilizada, mas, a presença da banda 1516 cm^{-1} , associado à amina, nos espectros das amostras de compósitos, puro e com termoplástico, é um indicador que resina epóxi com cura amínica foi utilizada na fabricação do *prepreg*.

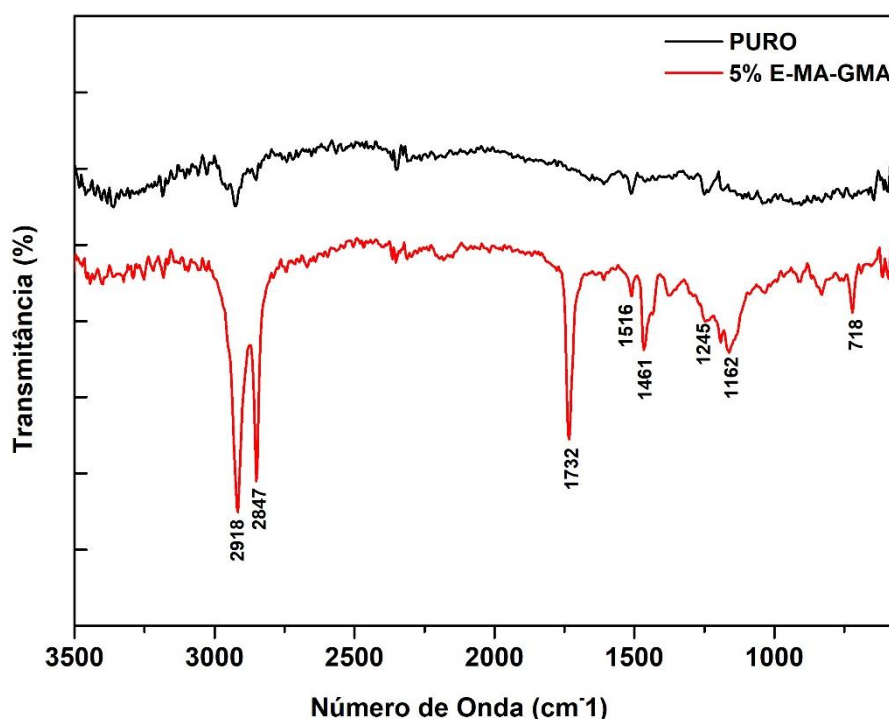


Figura 46 – FTIR para compósitos fibra de vidro-epóxi puro (curva preta) e com adição de 5% de E-MA-GMA (curva vermelha).

A Figura 47 mostra espectros do E-MA-GMA puro, do compósito fibra de vidro puro e do compósito fibra de vidro com adição de E-MA-GMA. Nessa figura, é

importante apontar que as bandas de 1162 cm^{-1} e 1732 cm^{-1} , que têm uma forte intensidade no espectro do E-MA-GMA e não aparecem no espectro da do compósito puro, permanecem com intensidade forte no espectro do compósito com adição de E-MA-GMA, evidenciando que as bandas do termoplástico estão presentes no plano médio do laminado.

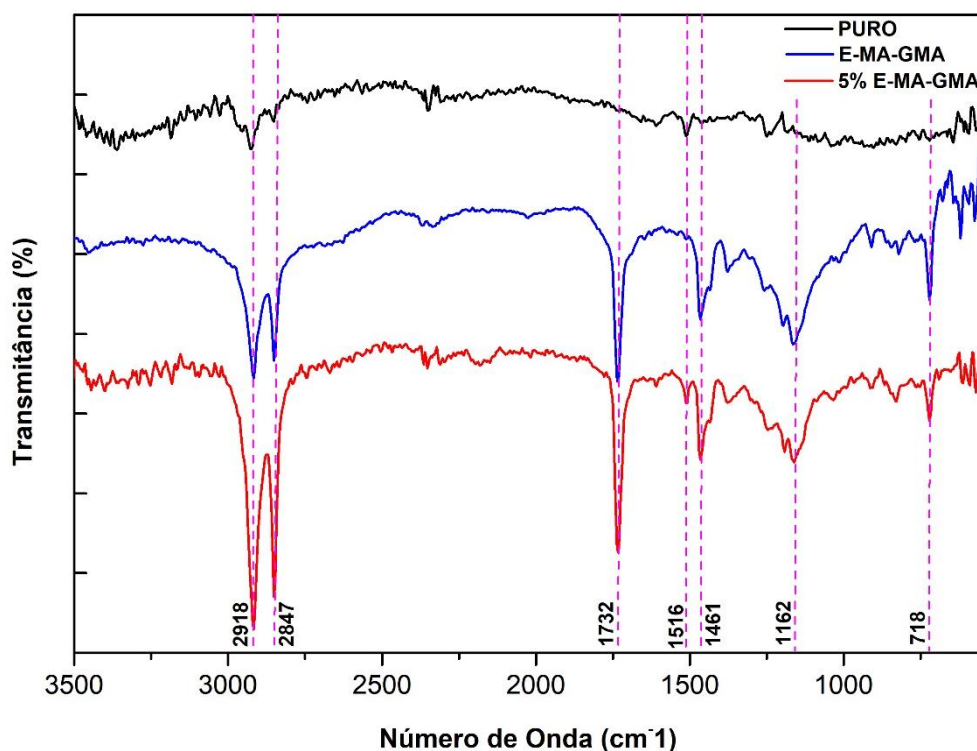


Figura 47 – Espectros de FTIR para E-MA-GMA puro (curva em azul), do compósito fibra de vidro puro (curva em preto) e do compósito fibra de vidro com adição de E-MA-GMA (curva em vermelho).

6. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho envolve avaliar os efeitos provocados pela adição do E-MA-GMA em compósitos fibra de vidro-epóxi e investigar a capacidade de auto-reparo do sistema. Para isso, foram fabricados compósitos a partir de prepreg fibra de vidro-epóxi com e sem a adição de 5% do termoplástico no plano médio do laminado, e com adição de 5% do termoplástico nos três planos entre as quatro lâminas de prepreg do laminado.

A adição de termoplástico provocou uma redução na rigidez do sistema no primeiro ensaio de cisalhamento interlaminar. Após o ciclo de reparo, tanto as amostras com termoplástico quanto as puras apresentaram redução de resistência ao cisalhamento e de rigidez. Também foi observado que o compósito com adição de termoplástico nos três planos entre as camadas de *prepreg* apresentou uma deformação superior aos outros dois grupos de amostras estudados, o que não era esperado. E, a redução de resistência do compósito com E-MA-GMA nos três planos, comparada à resistência do compósito puro, foi superior a diferença de resistência entre o compósito puro e o compósito com termoplástico apenas no plano médio. Ou seja, é preferível a utilização do compósito com adição de termoplástico apenas no plano médio.

Entretanto, talvez o ensaio de ILSS não foi a melhor opção para a finalidade deste trabalho: delaminar as amostras no plano médio, submetê-las ao ciclo de reparo, fechar a trinca e observar a recuperação de carga no segundo ensaio de ILSS.

Resultados de espectroscopia FTIR evidenciaram a presença de E-MA-GMA no plano médio do laminado fabricado, conforme esperado. E, devido a presença da banda de absorção da amina nos espectros das amostras de compósito puro e de compósito com adição de termoplástico, sugere-se que o *prepreg* utilizado apresente resina epóxi curada com amina.

Como observado no MEV, as amostras puras sofreram mais danos que as amostras com termoplástico no plano médio do laminado. Estas não apresentaram delaminação no plano médio em nenhuma das amostras analisadas. Até naquelas que apresentaram defeitos de processamento na camada de termoplástico, as delaminações foram preferenciais nos planos entre as lâminas de *prepreg*, sugerindo

uma forte adesão entre o E-MA-GMA e o laminado. Algumas amostras apresentaram modificações nas camadas de termoplástico após o reparo, tais como presença de vazios e alargamento da camada de E-MA-GMA, o que pode indicar fluxo do termoplástico durante o aquecimento.

Também foi observado nas imagens de MEV que as amostras com adição de três camadas termoplástico apresentaram recuperação da delaminação após o ciclo de reparo. Porém, em algumas dessas amostras, houve o surgimento de delaminações após elas serem submetidas ao aquecimento, supostamente devido à expansão do E-MA-GMA quando aquecido.

Nas imagens de MEV e FEG do grupo de amostras com E-MA-GMA entre todas as lâminas de prepreg, observou-se a formação de ligamentos de termoplástico unindo as superfícies delaminadas, sugerindo o potencial do termoplástico estudado como agente de reparo com compósitos de matriz epóxi.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de melhorar a discussão dos resultados encontrados neste trabalho, e também para obter mais informações sobre o reparo do compósito com adição do termoplástico E-MA-GMA, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Análise dinâmico-mecânica após o ciclo de reparo para observar possíveis variações das propriedades dos compósitos.
- Realização de outros ensaios mecânicos, como o *open hole tension* (OHT), para provocar a delaminação e analisar a capacidade de auto-reparo. Com o ILSS não foi possível observar o reparo.

REFERÊNCIAS

- Hexply® M9.6F/32%/UD1600+V50/G+F – Product Datasheet. Prepreg Technology. Hexcel Corporation (2008).
- ASTM D2344 – Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates.
- ANTEQUERA, P.; JAMENES, L.; MIRAVETE, A. Los Materiales Compuestos de fibra de vidro. **Universidad de Zaragoza, Espanha**, 1991.
- AQUINO, E. M. F. Analisis del comportamiento mecânico de laminados quasitropos PRFV. **Tese de doutorado - Universidad Politécnica de Madrid**, p. 184, 1992.
- BOND, I. Self-repairing aircraft could revoutionise aviation safety. **Physics & Chemistry**, 2008.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9º ed. Wiley, 2013.
- CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M. DE; REZENDE, M. C. Efeitos do condicionamento higrotérmico na resistência ao cisalhamento interlaminar de laminados de carbono/epóxi. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais.**, 2000.
- CARVALHO, A. **Fiberglass x Corrosão – Especificação instalação e manutenção de equipamentos de fiberglass para ambientes agressivos**. São Paulo: ASPLAR, 1992.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.
- CAVALCANTI, W. S. Compósitos Poliéster/Tecidos Tramados Vegetal- Vidro: Caracterização Mecânica e Simulação da Sorção de água. **Tese de doutorado - Universidade Federal de Campina Grande**, p. 141, 2006.
- CHAWLA, K. K. **Composite Materials**. 3º ed. 2012.
- CHOLAKE, S. T.; AL., E. Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid-and near-fourier transform infra red spectroscopy. **Def. Sci. J.**, v. 4, n. 3, p. 314–321, 2014.
- CHOO, V. K. S. **Fundamentals of Composites Materials**. 1990.
- DANIEL, I. M.; ISHAI, O. Engineering Mechanics of Composite Materials. **Oxford University Press, Oxford**, 2006.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletronica de Varredura. Aplicação e preparação de amostras. , p. 60, 2007.
- FENG, J.; GUO, Z. Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 161–169, 2016.
- FERNANDES, P. Influência da sequência de empilhamento nas propriedades mecânicas de laminados de compósitos submetidos à tração. **Dissertação de**

mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p. 1–93, 2014.

FLINN, R.; TROJAN, P. Engineering materials and their applications. **Houghton Mifflin Company**, 1981.

HAGER, M. D.; GREIL, P. Self-healing materials. **Advanced Materials**, 2010.

HIA, I. L.; VAHEDI, V.; PASBAKHS, P. Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications. **Polymer Reviews**, v. 0, n. 0, p. 1–37, 2016.

HIBELLER, R. C. **Resistência dos Materiais**. 5º ed. Prentice Hall, 2004.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials**. 2º ed. Cambridge University Press, 1996.

IDICULA, M.; MALHOTRA, S. K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 7, p. 1077–1087, 2005.

KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing structural composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 8, p. 743–753, 2003.

KIM, J. K.; MAI, Y. W. **Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites**. 1º ed. 1998.

LUO, X.; OU, R.; EBERLY, D. E.; et al. A thermoplastic/thermoset blend exhibiting thermal mending and reversible adhesion. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 1, n. 3, p. 612–620, 2009.

MEURE, S.; WU, D. Y.; FURMAN, S. Polyethylene-co-methacrylic acid healing agents for mendable epoxy resins. **Acta Materialia**, v. 57, n. 14, p. 4312–4320, 2009. Acta Materialia Inc.

MEURE, S.; WU, D. Y.; FURMAN, S. A. FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin. **Vibrational Spectroscopy**, v. 52, n. 1, p. 10–15, 2010.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v. 11, p. 901–909, 1987.

ORNAGHI, H. L.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 2, p. 887–896, 2010.

OSSWALD, T.; MENGES, G. Failure and damage of polymers. **Materials science of polymers for engineers**, p. 447–519, 2003.

PARDINI, L.; PERES, R. Tecnologia de Fabricação de Pré-Impregnados para Compósitos Estruturais Utilizados na Indústria Aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, p. 32–42, 1996.

PEREIRA, L. Efeito da adição do poli(etileno acrilato de metila) EMA e da fibra de linter de algodão nas propriedades do poli(tereftalato de etileno) reciclado (PET).

Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p. 130, 2014.

PINGKARAWAT, K.; BHAT, T.; CRAZE, D. A.; et al. Healing of carbon fibre–epoxy composites using thermoplastic additives. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 18, p. 5007, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3py00459g>>. .

SAHEB, D. N.; JOG, J. . Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.

SIGMA-ALDRICH. Product Specification of E-MA-GMA copolymer. , p. 1–2.

SILVEIRA, E. B. Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA. **Dissertação de mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, p. 117, 2015.

SOLOMONS, T. W. G.; FRUHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7º ed. Rio de Janeiro, 2001.

TONG, X. M. ET AL. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, p. 91–97, 2010.

WALCZYK, D.; KUPPERS, J. Thermal press curing of advanced thermoset composite laminate parts. **Composites : Part A**, p. 635–646, 2012.

WANG, C. H.; SIDHU, K.; YANG, T.; ZHANG, J.; SHANKS, R. Interlayer self-healing and toughening of carbon fibre/epoxy composites using copolymer films. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 3, p. 512–518, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.020>>. .

WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 5, p. 479–522, 2008.